

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA AMBIENTAL

LEANDRO BASSANI

DESINFECÇÃO DE EFLUENTE SANITÁRIO POR OZÔNIO:  
PARÂMETROS OPERACIONAIS E AVALIAÇÃO ECONÔMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FLORIANÓPOLIS  
Março 2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA AMBIENTAL

LEANDRO BASSANI

DESINFECÇÃO DE EFLUENTE SANITÁRIO POR OZONIO:  
PARÂMETROS OPERACIONAIS E AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa  
Catarina como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre em Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.

Florianópolis  
Março 2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA AMBIENTAL

LEANDRO BASSANI

DESINFECÇÃO DE EFLUENTE SANITÁRIO POR OZÔNIO:  
PARÂMETROS OPERACIONAIS E AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Ambiental** no **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 14 de março de 2003

Prof. Armando Borges de Castilho  
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr  
Universidade Federal de Santa Catarina  
  
Orientador

Prof.: Maurício Luíz Sens, Dr  
Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina  
Membro

Prof. Miguel Mansur Aisse, Dr  
Instituição Pontificia Universidade Católica- Paraná  
Membro

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho é resultante do esforço conjunto de muitas pessoas, a elas meus agradecimentos:

Ao professor Dr. Flávio Rubens Lapolli pela orientação.

À colega, amiga e engenheira Maria Eliza Hassemer por todo o apoio prestado durante a realização dos ensaios.

À bolsista de iniciação científica Diedre Laufer Damasio ,pela ajuda na realização das análises e operação da unidade piloto.

À bióloga Cátia Regina Silva pela realização dos ensaios de toxicidade.

A bióloga Alessandra P. Bento, pela realização da análise quantitativa e de viabilidade de ovos de helmintos.

A toda a equipe do laboratório de análises da E.T.E insular da CASAN pelas análises de colimetria.

Às professoras Célia Regina Barardi, Cláudia Maria Oliveira Simões e as biólogas Juliane Araujo Greinert e Danielle N. Furtado , pela realização dos ensaios de detecção de protozoários.

Ao professor Maurício Luiz Sens pelo empréstimo do gerador de ozônio.

## RESUMO

A desinfecção de esgotos domésticos tratados é uma prática pouco usual no Brasil. No entanto, uma etapa específica de desinfecção é necessária em boa parte das estações de tratamento, caso seja necessário atender o padrão classe 2 no corpo receptor. O presente trabalho analisa a viabilidade técnica e econômica do processo de desinfecção por ozônio de efluentes domésticos tratados, a partir de ensaios realizados com o efluente de uma estação de lodos ativados por aeração prolongada e com o efluente de um reator UASB. Os resultados obtidos para o sistema de lodos ativados (tempo de retenção celular de 26 dias) demonstram que uma dosagem de 4,1 mg O<sub>3</sub>/L é suficiente para se conseguir um efluente de boa qualidade microbiológica. Esta dosagem foi determinada após a realização de oito ensaios em batelada para cada uma das quatro concentrações testadas, com o intervalo de concentrações variando entre 3,3 e 9,15 mg O<sub>3</sub>/L. Neste ensaio, com uma concentração de 5,1 mg O<sub>3</sub>/L obteve-se uma média de concentração de *E. coli* remanescente de 1,562 unidades logarítmicas /100ml. Como esta concentração é muito baixa a dosagem foi diminuída para 4,1 mg O<sub>3</sub>/L nos ensaios em contínuo com o misturador estático. Os resultados para esse dispositivo de transferência foram obtidos através de seis ensaios, resultando em uma concentração média de *E. coli* remanescente de 1,20 unidades logarítmicas, embora o desvio padrão obtido para esta série de ensaios fosse de 0,68, observou-se que a concentração máxima em termos de *E. coli* remanescente foi de 1,79 unidades logarítmicas, ou seja, a dosagem de 4,1 mg O<sub>3</sub>/L é suficiente para se obter um efluente com concentração de *E. coli* remanescente abaixo de 2 unidades logarítmicas, o que caracteriza um efluente de qualidade muito boa no que se refere ao padrão *E. coli*. Para se avaliar a eficiência da dosagem de 4,1 mg O<sub>3</sub>/L na remoção de cistos de *Giardia sp* e oocistos *Cryptosporidium sp* foram realizados ensaios em um reator de duas colunas, sendo a primeira com injeção de gás e a segunda apenas para garantir maior tempo de contato com o residual de ozônio no líquido. Para cada uma destas duas colunas foi determinado o perfil de concentração de ozônio residual em água, através de quatro pontos de amostragem em cada uma das colunas. A concentração de ozônio residual foi medida três vezes para cada ponto, sendo a média das três medições adotada como valor da concentração para o ponto. O tempo de detenção hidráulica acumulado referente a cada ponto foi calculado a partir da determinação da velocidade de escoamento da fase líquida, gerando desse modo um gráfico de concentração de ozônio residual x tempo (concentração x tempo). A área sob esta curva corresponde ao fator CT global do reator. A aplicação do método acima descrito resultou em um fator CT de 0,309 mg min/L para a concentração aplicada de 4,1 mg O<sub>3</sub>/L. Este fator CT eliminou totalmente os cistos de *Giardia sp* e oocistos de *Cryptosporidium sp* nas cinco amostras testadas, considerando que estes aparecem no efluente com uma concentração máxima de 41 cistos e 14 oocistos, respectivamente. A ozonização revelou-se pouco eficiente na remoção de ovos de *Ascaris lumbricoides*, mesmo considerando uma dosagem de 20 mg O<sub>3</sub>/L aplicada em batelada e uma concentração máxima de 8,5 ovos/L, no entanto, as cinco amostras testadas foram obtidas por diluição do lodo do adensador em efluente tratado, uma vez que, devido a sua densidade e tamanho estes ovos não apareciam no efluente da ETE em questão, não se constituindo por essa razão em organismos alvos preferenciais da desinfecção. Os resultados dos testes de toxicidade, embora preliminares, indicam a ausência de toxicidade aguda em *Daphnia magna* e de genotoxicidade, (teste de micronúcleos) em

*Geophagus brasiliensis* e *Oreochromis niloticus* na concentração de 4,1mg O<sub>3</sub>/ L. Finalmente, o estudo de caso para a E.T.E. insular de Florianópolis resultou em um custo de R\$ 1,40 por economia mês, incluindo neste valor os custos de aquisição, de capital e de operação e manutenção. Foram feitos ainda ensaios em batelada com o efluente do reator UASB, para quatro concentrações de ozônio aplicadas ( 12,3; 15 ; 20 e 25 mg O<sub>3</sub>/L ). Para cada uma das concentrações realizou-se quatro ensaios. Para este efluente, a ozonização revelou-se ineficiente, resultando em valores médios de *E. coli* remanescente de 4,846 unidades logarítmicas, considerando a dosagem aplicada de 25 mg O<sub>3</sub>/L. Este efluente apresentava uma qualidade físico química e microbiológica muito inferior ao da estação de lodos ativados, com visível arraste de lodo e presença de ovos de helmintos no efluente. Quanto a remoção destes últimos observou-se uma remoção de até 70,49% para *Ascaris lumbricoides* e de 100% para *Trichuris trichiura*, no entanto, devido a realização do ensaio em batelada, esta remoção pode estar relacionada a um efeito de flotação, e não a uma destruição efetiva pelo ozônio.

## ABSTRACT

The disinfection of domestic treated wastewater is unusual practice in Brazil. However, a specific stage of disinfection is necessary in some parts of treatment place, in case we want to take into consideration the part class 2, to the receiver body. The present paper analyses the technical and economic viability of disinfection process by ozone of domestic treated effluents since the attempts realized with the effluent of a sludge activated station by an with a extended aeration and with an effluent of a reactor UASB. The obtained results for the activated sludge system (time of cellular retention of 26 days) show that a dosage of 4,1  $\text{O}_3$  mg/L is enough to get an effluent of good quality microbiology. This dosage was determined after an accomplishment of eight attempts in batch for each one of the four concentrations tested, the concentrations intermission varied among 3,3 and 9,15 mg  $\text{O}_3$  /L. In this attempt, with a concentration of 5,1 mg  $\text{O}_3$  /L obtained an average of concentration of E. coli remaining of 1,562 logarithmic units/100ml. As this concentration is too low the dosage was decreased to 4,1 mg  $\text{O}_3$  /L in the continuous attempts with the static mixer. The results of this device of transfer were obtained through six attempts resulted in an average concentration of E. coli remaining of 1,20 logarithmic units, although the pattern deviation obtained for this series of attempts would be of 0,68, it was observed that maximum concentration in terms of E.coli remaining was of 1,79 logarithmic units, in other words, the dosage of 4,1 mg  $\text{O}_3$  /L is enough to obtain an effluent with the concentration of E. coli remaining below 2 logarithmic units, that characterizes an effluent of very good quality referred the E.coli pattern. To evaluate the efficiency of a 4,1 mg  $\text{O}_3$  /L dosage in the remove of a Giardia cyst and Cryptosporidium oocyst were realized attempts in a reactor of two columns, being the first one an injection of gas and the second one just guarantee a greater time of contact with the residual of ozone in the liquid. For each of the column was determined the profile of concentration of ozone residual in water, through four points of sample in each of the columns. The concentration of residual ozone was measured three times for each point, and the average of three measurements was adopted as a value of concentration for this point. The time of hydraulic detention related to each point was calculated through the determination of speed of , generating in this way a graphic of residual ozone concentration x time. The area under this curve corresponds to the CT factor global of the reactor. The application of the method described above resulted in a CT factor of 0,309 mg min /L for the applied concentration of 4,1 mg  $\text{O}_3$  /L. This CT factor eliminated totally the Giardia cysts and the Cryptosporidium oocysts in the five tested samples, considering that they appear in the effluent with a maximum concentration 41 cysts and 14 oocyst respectively. The ozonization revealed itself little efficient in the remove of the Ascaris lumbricoides eggs, even considering a dosage of 20 mg  $\text{O}_3$  /L, applied in batch, and maximum concentration of 8,5 eggs /L, therefore, the five tested samples were obtained by the mud dilution of the condenser in the treated effluent, once due to its size these eggs did not appear in the effluent, not being constituted by this reason in target organism preferred in disinfection. The results of toxicity test, although preliminary, indicate the absence of the acute toxicity in Daphnia magna and the genotoxicity (test of micronucleus) in Geophagus brasiliensis and Oreochromis niloticus in the concentration of 4,1 mg  $\text{O}_3$  /L. Finally, the case study for the E.T.E insular of Florianópolis resulted in the cost of R\$ 1,4 per month economy, including in this price the cost of acquisition, capital, operation and maintenance. Other attempts were realized in batch with the effluent from the UASB reactor, four for concentration of applied ozone 9,12,3, 15, 20 and 25. mg  $\text{O}_3$  /L). For each of the concentration was realized four attempts. For this effluent the ozonization revealed itself inefficient, resulting in average values of E.coli remaining 4,84 logarithmic

units, considering the applied dosage of 25 mg O<sub>3</sub> /L. This effluent presents a phisic-chemist quality and microbiology quality much more inferior than activate sludge station, with visiable sludge trail and the presence of the helmint eggs in the effluent. As for the remove for the last tests it was observed the remove until 70,49% for *Ascaris lumbricoides* and of 100% for *Trichuris trichiura*, however, due to the accomplishment of the attempt in bacht, this remove can be related to a flotation effect, and not to na effective destruction by the ozone.



## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	4
RESUMO.....	5
ABSTRACT .....	7
LISTA DE FIGURAS.....	11
LISTA DE QUADROS.....	12
LISTA DE TABELAS .....	13
1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 OBJETIVOS.....	16
1.1.1 Geral.....	16
1.1.2 Específicos.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
2.1 MICRORGANISMOS PRESENTES EM EFLUENTES DOMÉSTICOS.....	17
2.2 MICRORGANISMOS DE RELEVÂNCIA PARA A SAÚDE PÚBLICA.....	17
2.2.1 Bactérias patogênicas.....	18
2.2.2 Vírus entéricos.....	20
2.2.3 Protozoários.....	23
2.2.4 Helminhos.....	25
2.3 ORGANISMOS INDICADORES.....	26
2.4 DESINFECÇÃO.....	28
2.4.1 Critérios para a escolha do desinfetante.....	28
2.5 O OZÔNIO COMO DESINFETANTE .....	29
2.5.1 Geração e aplicação do ozônio.....	30
2.5.2 Fatores intervenientes na geração do ozônio.....	32
2.5.3 Transferência de ozônio para fase aquosa.....	33
2.5.4 Transferência de ozônio em reatores de contato:.....	35
2.5.5 Modelo matemático para reatores de contato:.....	36
2.5.5.1 Trecho do reator em contra corrente.....	40
2.5.5.2 Trecho do reator em cocorrente.....	41
2.5.5.3 Trecho do reator em reação.....	42
2.5.5.4 Estimação dos parâmetros $K_l$ , $a$ e $K_d$ .....	42
2.5.5.5 Hidráulica do reator e coeficiente de decaimento.....	45
2.6 O FATOR CT.....	46
2.6.1 O modelo de Watson e Chick.....	47
2.6.2 O modelo de Hom.....	52
2.7 FATORES INTERVENIENTES NA DESINFECÇÃO POR OZÔNIO.....	53
2.7.1 Características físico químicas do efluente.....	53
2.7.2 Resistência dos microrganismos ao ozônio.....	55
2.8 DIMENSIONAMENTO DOS SISTEMAS DE OZONIZAÇÃO.....	57
2.9 PROPRIEDADES QUÍMICAS.....	58
2.9.1 Propriedades físico químicas e reatividade com a matéria orgânica e inorgânica.....	58
2.10 PRINCÍPIOS DE TOXICOLOGIA APLICADOS A DESINFECÇÃO.....	61
2.10.1 Testes de toxicidade.....	63
2.10.2 Testes de toxicidade de curta duração aplicados a desinfecção por ozônio.....	65
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	68
3.1 GERAÇÃO DE OZÔNIO E DISPOSITIVOS DE TRANSFERÊNCIA.....	68
3.2 TIPOS DE EFLUENTES TESTADOS E ENSAIOS REALIZADOS.....	72
3.3 MÉTODOS ESPECÍFICOS.....	73
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75

4.1 EFLUENTE DO SISTEMA DE LODOS ATIVADOS.....	75
4.1.1 Remoção de <i>Eschericia coli</i> .....	75
4.1.2 Remoção de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> e cistos de <i>Giardia</i> .....	80
4.1.3 Remoção de ovos de helmintos.....	86
4.1.4 Testes de toxicidade.....	87
4.2 EFLUENTE DO REATOR UASB.....	88
4.2.1 Características físico-químicas.....	88
4.2.2 Remoção de <i>E.coli</i> .....	88
4.2.3 Remoção de ovos de helmintos.....	90
4.3 ANÁLISE DE CUSTOS DE DESINFECÇÃO.....	90
4.3.1 Custos de implantação.....	91
4.3.2 Custos operacionais do sistema.....	94
4.3.3 Participação dos insumos no custo operacional total.....	97
4.3.4 Estudo de caso.....	98
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS.....	100
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102
ANEXOS .....	108
ANEXO A (análise de giardia e cryptosporidium).....	110
ANEXO B (foto reator de duas colunas).....	111

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Célula geradora de Ozônio.....	30
Figura 2: Geração do ozônio a partir do ar.....	31
Figura 3: Esquema do duplo filme gás líquido.....	35
Figura 4: Esquema do reator.....	36
Figura 5: Elemento de volume, $U_L$ : velocidade do líquido, $U_g$ velocidade do gás.....	38
Figura 6: Reações de oxidação dos compostos (substratos) durante a ozonização.....	60
Figura 7: Micronúcleos em hematócitos de <i>Geophagus brasiliensis</i> .....	67
Figura 8: Esquema do sistema de ozonização em batelada.....	69
Figura 9: Esquema do sistema de ozonização em contínuo de contato rápido.....	70
Figura 10: Esquema Reator de Duas Colunas.....	71
Figura 11: Remoção de <i>E. coli</i> em batelada.....	76
Figura 12: Remoção de <i>E. coli</i> para o misturador estático com 4,1 mg/L.....	78
Figura 13: Remoção de <i>E. coli</i> para o reator de duas colunas com 4,1 mg/L.....	79
Figura 14: Perfil de Concentração de $O_3$ Residual para Concentração Aplicada de 4 mg/L.....	82
Figura 15: Perfil de concentração de $O_3$ residual para concentração aplicada de 7mg/L(mínimo)..	83
Figura 16: Remoção de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> sp para reator de duas colunas.....	84
Figura 17: Remoção de cistos de <i>Giardia</i> sp para reator de duas colunas.....	85
Figura 18: Remoção de ovos de <i>Ascaris lumbricoides</i> , para 20mg $O_3$ /L de ozônio aplicado em batelada	87
Figura 19: Remoção de <i>E. coli</i> para o reator UASB em batelada.....	89
Figura 20: Eficiência na remoção de <i>E.coli</i> para o reator UASB em batelada.....	89
Figura 21: Capacidade de geração X custo unitário.....	92
Figura 22: Participação percentual nos custos operacionais para 7000 habitantes .....	97
Figura 23: Participação percentual nos custos operacionais para 250000 habitantes .....	98

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1: Principais bactérias patogênicas presentes no esgoto doméstico.....	18
Quadro 2: Organismos indicadores de patógenos .....	28

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vírus entéricos humanos.....	3
Tabela 2: Valores de CT, em mg. min/L, propostos pela EPA para a inativação de cistos de Giardia para pH entre 6 e 9 em água.....	3
Tabela 3: Valores de CT para $\text{ClO}_2$ e $\text{O}_3$ a 5 °C, pH 6 - 7.....	3
Tabela 4: Localização dos pontos de amostragem em relação a ao topo da coluna A.....	3
Tabela 5: Características físico químicas do efluente do sistema de lodos ativados.....	3
Tabela 6: Eficiência média de remoção de <i>E. coli em batelada</i> .....	3
Tabela 7: Eficiência de remoção de <i>E. coli</i> para o misturador estático.....	3
Tabela 8: Eficiência de remoção de <i>E. Coli</i> para o reator de duas colunas .....	3
Tabela 9: Características físico-químicas das amostras antes da ozonização.....	3
Tabela 10: Concentração residual média de $\text{O}_3$ por ponto de amostragem para uma dosagem de 4mg/L	3
Tabela 11: Concentração residual mínima de $\text{O}_3$ por ponto de amostragem para uma dosagem de 7mg/L	3
Tabela 12: Fatores CT por coluna e total em mg. min/L.....	3
Tabela 13: Características físico-químicas do efluente do reator UASB.....	3
Tabela 14: Remoção de Ovos de Helmintos para o Reator UASB em batelada.....	3
Tabela 15: Custo dos sistemas de geração de ozônio.....	3
Tabela 16: Custo de instalação por economia para o sistema de geração a partir do oxigênio.....	3
Tabela 17: Vazão de $\text{O}_2$ necessária para várias capacidades de geração.....	3
Tabela 18: Custo mensal com $\text{O}_2$ .....	3
Tabela 19: Custo mensal com energia.....	3
Tabela 20: Custo operacional total mensal.....	3

## 1 INTRODUÇÃO

A maioria absoluta das estações de tratamento de esgoto no Brasil não possui uma etapa específica para a desinfecção; não há sequer um padrão de lançamento para coliformes ou qualquer outro organismo indicador. No que se refere ao padrão coliformes fecais, este aparece relacionado a classificação do corpo receptor (1000 coliformes fecais/100 ml para classe 2). Caso queira-se atingir o padrão classe 2 é necessário incluir uma etapa específica de desinfecção no processo de tratamento, a não ser que seja possível contar com razões de diluição (vazão do rio/vazão de esgotos) superiores a 1/100, que são, via de regra, bastante incomuns em áreas urbanas, onde localizam-se as maiores estações de tratamento de esgotos (SPERLING, 1998). Para dar uma idéia melhor do risco associado a não realização da desinfecção em estações de tratamento de esgotos transcreve-se aqui um exemplo hipotético sugerido por Daniel (2001):

A título de ilustração admite-se o lançamento de 100 l/s com concentração de coliformes fecais da ordem de  $10^7$  org/100 ml em um curso de água classe 2. Admite-se igualmente, concentração nula de coliformes fecais a montante do ponto de lançamento dos despejos, velocidade média de escoamento de 0,3m/s e vazão de  $1\text{m}^3/\text{s}$ , com uma captação para o abastecimento situada 30 Km a jusante do ponto de lançamento dos despejos. Para atender as premissas estabelecidas pela resolução CONAMA/86, o tratamento de esgoto deveria apresentar uma eficiência de 99,90% em termos de remoção bacteriológica no ponto de lançamento. Considerando as condições acima citadas, sem a presença de qualquer processo de desinfecção, para uma constante de decaimento de 1,0/dia, a redução natural e o efeito de diluição reduzirão a concentração de Coliformes fecais em 96,86%, atingindo uma concentração no ponto de captação de  $3,14 \times 10^5$  org/100mL, ainda muito superior ao limite preconizado pelo CONAMA.

Além das bactérias patogênicas (indicadas pelos coliformes) existem riscos associados à presença de vírus entéricos e protozoários, ambos apresentando baixas dosagens infectivas e tempos de sobrevivência no meio superiores às bactérias patogênicas. O vírus, principalmente devido a sua persistência em água e a sua baixa dose infectiva, tem sido associados a surtos de gastroenterite viral provocados por natação em águas contaminadas (BRYAN et al, 1974; DENIS et al, 1974). Ressalta-se que a sobrevivência dos vírus também é relativamente alta em águas marinhas, até cinco dias para Poliovírus 1 (BITTON, 1974). Estudos epidemiológicos conduzidos na África do Sul mostraram risco de gastroenterites de alto a moderado associado a natação em praias contaminadas (VON SCHIRNDING et al., 1993). A eliminação de vírus entéricos torna-se por esses motivos relevante para as estações de tratamento situadas no litoral, com vistas a garantir a balneabilidade das praias de entorno. Quanto aos protozoários, o risco maior está relacionado a suas formas encistadas de pequenas dimensões, quando presentes em mananciais destinados ao abastecimento, uma vez que sua remoção não é facilmente conseguida pelo tratamento convencional. É evidente que os riscos associados a não existência da desinfecção em estações de tratamento de esgotos são muito variáveis em função do uso e da vazão do corpo receptor, mas de uma maneira geral existe a necessidade de implantação de algum processo de

desinfecção. Entre vários métodos de desinfecção de esgotos sanitários, os mais utilizados são a cloração, a radiação ultravioleta, a ozonização e, mais recentemente, o dióxido de cloro. Seguramente a cloração é o método mais utilizado, mas requer doses maiores além de ser pouco efetiva contra as formas mais resistentes de organismos (esporos e cistos).

A radiação ultravioleta apresenta-se como o processo de menor custo. No entanto, sua efetividade contra esporos e cistos é pequena.

Quanto ao dióxido de cloro e ao ozônio, ambos apresentam efetividade contra as formas mais resistentes, sendo no entanto processos mais dispendiosos que a radiação ultravioleta, especialmente para o caso do ozônio. A ozonização, no entanto, é uma tecnologia cujo custo é muito sensível ao fator escala, podendo se tornar viável em muitos casos. No momento a maior dificuldade para uma maior aplicação da ozonização no Brasil reside na falta de conhecimento operacional e de parâmetros de projeto mais racionais, com vista a otimização econômica do processo de desinfecção. Além disso, pode-se citar a idéia generalizada no meio técnico de que a ozonização é um processo inviável para a realidade brasileira, no entanto, são raros os estudos de viabilidade econômica que sustentem esta idéia; experimentos para a otimização de processo são mais raros ainda. Evidentemente que o processo de desinfecção por ozônio não é o mais indicado em muitos casos, mas nenhum processo de desinfecção consegue ser o mais eficiente para todas as situações.

## **1.1 OBJETIVOS**

### **1.1.1 Geral**

Como objetivo geral procurou-se determinar parâmetros operacionais de relevância para a desinfecção de esgotos sanitários por ozônio, uma vez determinados estes parâmetros, realizou-se uma análise econômica do processo com base nos mesmos.

### **1.1.2 Específicos**

Os objetivos específicos são os seguintes:

- Determinar a dosagem mínima segura para a desinfecção por ozônio para os efluentes do processo de lodos ativados e do processo UASB em termos de colimetria fecal.
- Determinar a dosagem mínima de ozônio para a remoção eficiente de cistos de *Giardia sp*, oocistos de *Cryptosporidium sp* e ovos de helmintos, considerando o sistema de lodos ativados.
- Verificar a toxicidade aguda, CL50, em *Daphnia magna* e a formação de micronúcleos em duas espécies de peixes para as concentrações eficientes determinadas no objetivo anterior, considerando o sistema de lodos ativados.
- Realizar um estudo econômico do processo com base nas concentrações eficientes para o sistema de lodos ativados.



## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 MICRORGANISMOS PRESENTES EM EFLUENTES DOMÉSTICOS**

Os organismos presentes em efluentes domésticos podem ser agrupados em quatro grandes grupos: bactérias, vírus, protozoários e helmintos. O potencial relativo de cada um desses grupos de provocar doenças na população é melhor avaliado para situações específicas, em que se considera o caminho completo da fonte ao receptor, passando pelo meio transmissor. Considerações desse tipo envolvem o conhecimento ou a estimativa dos seguintes fatores:

- tipo de contato, sendo este determinado em função do uso do manancial que recebe os efluentes ou de um eventual reuso do efluente.
- o tempo sobrevivência do organismo no meio ambiente.
- a virulência do agente, isto é, o número mínimo de organismos necessários para provocar a patologia.

Estas considerações são úteis também quando for preciso selecionar uma tecnologia de desinfecção, uma vez que ajudam a escolher um ou vários organismos alvo. Assim, por exemplo, para destruir cistos poderia-se optar preferencialmente por dióxido de cloro ou ozônio. Considerando, no entanto, a destruição dos vírus como prioritária, a radiação ultravioleta seria a primeira escolha. É preciso considerar ainda as características físicas químicas do efluente e sua vazão. Em resumo, é necessário estabelecer ligações entre a opção tecnológica e o risco à saúde pública pertinente a uma situação em específico, determinando dessa forma qual opção é a mais viável sob o duplo critério da efetividade e da viabilidade econômica.

### **2.2 MICRORGANISMOS DE RELEVÂNCIA PARA A SAÚDE PÚBLICA**

Considerando o lançamento de esgotos domésticos em corpos de água é interessante avaliar o risco representado por cada um dos grupos de microrganismos citados no item anterior, segundo os critérios de sobrevivência desses no meio ambiente, via de introdução no hospedeiro e sua dose infectiva mínima, ou seja, a quantidade mínima do microorganismo necessária para provocar a patogenicidade a ele associada. Cada um dos grupos aparece relacionado a seguir.

#### **2.2.1 Bactérias patogênicas**

As mais importantes bactérias patogênicas que direta ou indiretamente podem ser transmitidas pela água, aparecem listadas no quadro 1:

**Quadro 1: Principais bactérias patogênicas presentes no esgoto doméstico**

Agente Bacteriano	Patogenia Principal	Principal Fonte
Salmonella typhi	Febre tifoide	Fezes humanas
Salmonella paratyphi	Febre paratifoide	Fezes humanas
Shiguella	Desintéria bacilar	Fezes humanas
Vibrio cholerae	Cólera	Fezes humanas
Enteropathogenic E coli	Gastroenterite	Fezes humanas
Yersinia enterocolitica	Gastroenterite	Fezes humanas
Campylobacter jejuni	Gastroenterite	Fezes humanas e animais

Fonte: Adaptado de Sobsey e Olson (1983)

As principais características dessas bactérias são descritas a seguir:

- a) *Salmonellae*: são enterobactérias amplamente distribuídas no meio ambiente e incluem mais de 2000 serótipos. Este grupo é considerado predominante entre as bactérias patogênicas presentes no esgoto. A quantidade aproximada é de  $8 \times 10^3$  organismos por 100 ml. Segundo estudos epidemiológicos, nos Estados Unidos, a salmonellosis é principalmente adquirida pelo consumo de alimentos, mas a transmissão pela água não pode ser desconsiderada (SOBSEY; OLSON, 1983). Um dos mais perigosos representantes desse grupo é o agente etiológico da febre tifóide, *Salmonella typhi*. Esta doença é fatal se não tratada adequadamente por antibióticos. O controle da mortalidade associada a essa patogenicidade tem sido alcançado por meio de tratamento adequado para água de consumo.
- b) *Shiguella*: Este microrganismo é o agente da desintéria bacilar, doença cujo principal efeito é a ulceração da mucosa intestinal. Existem quatro tipos patogênicos de *Shiguella*: *S. flexneri*, *S. dysenteriae*, *S. boydii*, e *S. sonnei*. A principal forma de transmissão é de portador para portador, mas existem alguns relatos de transmissão pela água. Outra característica relevante desse organismo é a sua baixa dose infectiva, cerca de 10 organismos são suficientes para provocar uma infecção, no entanto, esse organismo apresenta menos persistência no meio ambiente que os coliformes fecais. Estes agentes patogênicos são difíceis de cultivar, por causa disso não existem dados quantitativos a respeito de sua ocorrência e remoção nos sistemas de tratamento de água e esgoto (BITTON, 1994).
- c) *Vibrio cholerae*: Este agente é exclusivamente transmitido pela água, sendo sua presença detectada em níveis de  $10^1$  a  $10^4$  organismos por 100 ml durante as epidemias de cólera. A

dose infectiva mínima para este agente é da ordem de  $10^3$  organismos por 100 mL. Esta doença se caracteriza por uma perda muito rápida de fluidos (vômito e diarreia), que pode levar a morte em curto espaço de tempo. Esta bactéria possui a propriedade de se ligar a sólidos, incluindo fitoplâncton e zooplâncton, constituído relevante fator de risco para a transmissão associada ao consumo de filtradores.

- d) *E. coli*: Muitos tipos de *E. coli* são inofensivos e aparecem naturalmente no trato gastrointestinal humano e em animais de sangue quente. Existem, no entanto, alguns tipos que são patogênicos, causando diarreia. São eles: *E. coli enterotoxigênico* (ETEC), *E. coli enteropatogênico* (EPEC) e *E. coli enterohemorrágico* (EHEC). A água e os alimentos são as principais fontes de contaminação por esses microrganismos, no entanto, sua dose infectiva mínima é elevada, atingindo valores entre  $10^6$  a  $10^9$  organismos. Esse grupo é usado como indicador porque apresenta sobrevivência no meio ambiente igual ou superior a maioria das bactérias patogênicas, além de relativa resistência aos processos de desinfecção. É preciso considerar, no entanto, que o padrão coliformes fecais é adequado somente para representar a qualidade da água no que se refere a quantidade de bactérias patogênicas e alguns vírus, não representando a qualidade quanto a organismos mais resistentes, como cistos de protozoários, vírus resistentes e ovos de helmintos.
- e) *Yersinia*: Este microrganismo tem sido isolado de esgotos e de águas de rio. O principal reservatório natural desse agente são os suínos, mas outros animais também podem servir de reservatório. O papel da água como agente transmissor da yersinose ainda não está bem estabelecido, embora existam alguns indícios. Outra preocupação quanto a este microrganismo é a não correlação de sua presença ou ausência com os principais indicadores de qualidade.
- f) *Campylobacter* (*C. fetus* e *C. jejuni*): Estes patógenos infectam humanos, animais domésticos e animais selvagens, sendo transmitidos por alimentos ou água contaminados. Estes microrganismos provocaram muitos surtos de gastroenterite nos Estados Unidos (BLASER et al., 1983), sendo que o sistema de distribuição de água foi responsabilizado pela transmissão. A presença destes microrganismos foi constatada em águas superficiais e em esgotos (ANDRIN & SCHARTZBROD, 1992) não correlacionado-se bem com a contagem de bactérias heterotróficas, coliformes totais e fecais, ou mesmo *Streptococcus fecalis*.

### 2.2.2 Vírus entéricos

A relação entre doenças virais e o consumo de água contaminada é um fato extensivamente provado, mas a transmissão de vírus patogênicos por contato primário com águas poluídas é uma questão que provoca ainda alguma controvérsia, no entanto, segundo Lima (1996), as pesquisas realizadas mais

recentemente indicam que as seguintes premissas podem ser consideradas como verdadeiras:

- a) Os vírus patogênicos se encontram nos dejetos das pessoas doentes ou de portadores e permanecem infectivos durante algum tempo nos esgotos sanitários ou nas águas por eles poluídas.
- b) Durante os banhos, a água poluída tem acesso às vias respiratórias superiores e a boca dos banhistas.
- c) Doses muito reduzidas de vírus patogênicos, uma ou duas unidades formadoras de placas, podem causar infecção embora nem sempre causem doença.
- d) O período de sobrevivência dos vírus nas águas poluídas é muito superior ao das bactérias, circunstância esta que torna sem valor o controle de qualidade das águas por meio do usual índice colimétrico. Como foi anotado antes, o T 90, (tempo para a inativação de 90% da concentração viral) em água do mar, foi determinado experimentalmente em laboratório por Shuval, sendo encontrados valores entre 12 e 48 horas para o vírus da poliomielite.

A principal dificuldade no levantamento da significância epidemiológica dos vírus reside no fato de que ocorrem muitas infecções inaparentes, ou seja, existem muitos portadores assintomáticos. Esses portadores assintomáticos, no entanto, podem contaminar outras pessoas. Outra dificuldade em correlacionar as doenças causadas por vírus e a fonte de infecção é o tempo relativamente longo de incubação. Este tempo de incubação atinge cerca de 50 dias para o vírus da hepatite A. Considerando um tempo de incubação longo fica dificultada a tarefa de relacionar as pessoas doentes com a fonte de infecção, devido a grande variedade de elementos do meio a que estas poderão ficar expostas nesse período. Em uma pesquisa, realizada nos Estados Unidos entre os anos de 1966 a 1972, dos 85000 casos de hepatite A, cujo os antecedentes foram detalhadamente levantados, somente 35% das infecções tiveram suas causas identificadas como contágio em transfusões de sangue, contágio pelo contato com doentes ou o uso de seringas insuficientemente esterilizadas, restando portanto 65% de casos sem causa claramente determinada. Apesar dessas dificuldades, é notável o aumento da endemicidade das doenças virais em detrimento das doenças bacterianas nos Estados Unidos, especialmente no caso da hepatite, o que evidencia que em países em que a qualidade bacteriológica das águas é satisfatória, os vírus passam a ser a maior fonte de infecções (LIMA, 1996).

Os vírus entéricos aparecem no esgoto em número bem menor que as bactérias. A concentração de vírus no esgoto doméstico atinge valores da ordem de 1000 PFU/L, (PFU = unidades formadoras de placa). Considerando-se uma diluição no corpo de água da ordem de 1/100 e a mortalidade natural serão atingidos valores da ordem de 1000 PFU/m<sup>3</sup>, ou menos, após um ou dois dias. Devido ao exposto acima, a detecção de vírus em amostras ambientais requer uma etapa de concentração. Depois desta etapa o concentrado de vírus é testado em cultura de tecidos animais ou através de testes genéticos ou ainda imunológicos. Esta maior complexidade experimental explica porque não estão consolidados ainda alguns parâmetros importantes do ponto de vista da saúde pública, como por exemplo: o T90 para os tipos de interesse e padrões de balneabilidade associados aos vírus. Quanto a padrões de balneabilidade existe apenas o valor proposto de 25 PFU/m<sup>3</sup>, sugerido pela “Environmental Protection Agency”. O padrão de balneabilidade adotado pela comunidade econômica européia, a partir de 1975, é a ausência de enterovírus em amostras de 10 litros de água (LIMA, 1996). A tabela 1 relaciona alguns vírus entéricos humanos e sua respectiva patologia



**Tabela 1: vírus entéricos humanos**

Vírus	Serótipos	Patologia
Poliovírus	3	meningite
Coxsackievírus	29	meningite, paralisia e febre
Echovírus	34	meningite, doenças respiratórias e febre
Enterovírus (68-71)	4	meningite, doenças respiratórias
Hepatite A vírus (HVA)		hepatite infecciosa
Reovírus	3	doenças respiratórias
Rotavírus	4	gastroenterite
Adenovírus	41	doenças respiratórias, conjuntivite aguda, gastroenterite
Calicivírus	1	gastroenterite
Astrovíru	5	gastroenterite

Fonte: Adaptado de Bitton, 1994.

Entre os vírus citados acima merecem destaque devido sua significância epidemiológica, o vírus da hepatite A, o rotavírus e o calicivírus:

- a) Hepatite A: A hepatite A é transmitida pela rota oral-fecal, sendo uma doença amplamente difundida no mundo. A prevalência desta doença é especialmente alta em populações de baixo nível sócio econômico. A transmissão da hepatite A através da ingestão de água contaminada é um fato comprovado, entretanto não existe comprovação de sua transmissão pelo contato primário em águas contaminadas. A ingestão de filtradores cultivados em águas contaminadas foi responsável pela maioria dos casos ocorridos nos Estados Unidos, cerca de 292.000 no ano de 1988 (BITTON, 1994).
- b) Rotavírus e Calicivírus: estes dois agentes virais são os maiores responsáveis por surtos de gastroenterite ao redor do mundo, principalmente entre a população infantil. A infecção por rotavírus é associada a altas taxas de mortalidade infantil em países em desenvolvimento. A principal rota para os dois agentes é a fecal oral, sendo que um grande número de casos aparece como resultado da contaminação de água potável. Recentes estudos tem mostrado também correlação entre gastroenterite viral e natação em águas contaminadas (CABELLI, 1981).

### 2.2.3 Protozoários

O fato dos protozoários formarem cistos ou oocistos explica seu longo tempo de permanência em ambientes aquáticos, como também sua elevada resistência aos processos de desinfecção. Essas duas características, aliadas ao seu pequeno tamanho e a sua baixa dose infectiva fazem com que esses organismos representem considerável risco à saúde pública quando presentes em mananciais destinados ao abastecimento. A maioria dos surtos dessa doença estão associados a ingestão de água contaminada. Os principais organismos de interesse neste grupo são: *Giardia*, *Cryptosporidium*, *Entamoeba* e *Naegleria*. Ressalva-se que a prevalência dos surtos dos dois primeiros parasitos em países desenvolvidos, deve-se à eficiência dos sistemas de tratamento de água e esgoto que eliminaram os organismos mais sensíveis. Abaixo são apresentadas as características relevantes de cada um dos parasitos, bem como alguns dados epidemiológicos a eles associados:

- a) *Giardia lamblia*: Esta espécie de protozoário é freqüentemente encontrada em águas naturais. Entre 1988 e 1993, exames microbiológicos conduzidos nos Estados Unidos detectaram a presença de *Giardia* em 53,9% de um total de 347 mananciais empregados para abastecimento público. Quanto aos surtos de doenças de veiculação hídrica registrados no período de 1971 a 1985 de um total de 502, 92 foram atribuídos a *Giardia*. Convém salientar que parcela significativa desses surtos estava associada a deficiências nos sistemas de tratamento e distribuição de água. As dosagens relativamente altas de cloro necessárias para eliminar estes cistos constituem grande dificuldade ao controle de subprodutos da cloração (DANIEL, 2001). O esgoto doméstico é considerado uma das formas mais importantes de contaminação dos mananciais por cistos de *Giardia*. Quando uma estação de tratamento de esgoto opera em boas condições consegue-se remover de 94 a 98% dos cistos desse parasita, mesmo sem a existência de uma etapa específica de desinfecção, segundo dados obtidos em Porto Rico (CORREA et al., 1989). A forma de sobrevivência no meio ambiente são cistos ovóides com 8 a 12µm de comprimento por 7 a 10µm de largura, que podem permanecer viáveis no meio por até dois meses. Quanto à dose infectiva esta assume valores variáveis entre 10 cistos e mais de 100 cistos (SCHAEFER et al., 1991).

O período de incubação oscila entre 1 e 8 semanas, ocorrendo muitas infecções assintomáticas, quando a doença se desenvolve plenamente o resultado é uma diarreia explosiva que dura de 3 a 4 dias, sendo raramente fatal.

- b) *Cryptosporidium*: O principal risco à saúde pública representado por este parasita está associado ao consumo de água contaminada. Segundo Daniel (2001): “A preocupação com outros bioindicadores de qualidade de água aumentou após o surto de *Cryptosporidium* ocorrido em Milwaukee, Wisconsin, EUA, que atingiu mais de 400.000 pessoas, causando 100 óbitos em abril de 1993. Naquela ocasião, os despejos da estação de tratamento de

esgotos foram lançados no mesmo lago que era utilizado para abastecimento público. Em decorrência das suas dimensões e de sua forma encistadas este protozoário mostrou-se menos susceptível as dosagens de cloro utilizadas na estação de tratamento de água, possibilitando o aparecimento do surto”. No mesmo estudo citado no item anterior sobre a ocorrência de cistos de *Giardia lamblia* em águas naturais, o percentual para *Cryptosporidium* foi de 60,2% dos mananciais investigados. Esta alta prevalência em águas superficiais correlaciona-se com o fato deste protozoário apresentar muitos reservatórios no meio natural e possuir alta resistência aos agentes desinfetantes.

A conjugação de alta resistência ao cloro e as dimensões reduzidas dos oocistos, entre 5 e 7µm, constituem-se em grande dificuldade para a remoção desse protozoário de águas contaminadas. Outros fatores agravantes são sua baixa dose infectiva mínima, variável entre 1 e 30 oocistos (DIAS, 2001). Ressalva-se que estes valores baixos foram obtidos em modelos animais; as poucas experiências com humanos resultaram em valores próximos a 1000 oocistos (BLEWEET et al., 1993).

A espécie de *criptosporidium* associada à infecção em mamíferos é *Cryptosporidium parvum*, sendo que a rota de infecção é a fecal-oral. Indivíduos imunocompetentes desenvolvem infecções autolimitadas, tendo como principais sintomas: diarreia aquosa, anorexia, febre e cefaléia com duração de até 10 dias. Nos indivíduos imunodeprimidos os sintomas são crônicos, resultando em vários meses de diarreia aquosa, podendo levar a óbito (CURRENT, 1994).

- c) *Entamoeba histolytica*: A forma infectiva deste protozoário são cistos que medem de 10 a 15µm. Estes cistos possuem baixa dose infectante. Entre 10 e 100 cistos foram suficientes para provocar infecção em 50% dos indivíduos testados. Além de apresentarem sobrevivência em água da ordem de 25 dias. (DIAS, 2001). A maior parte dos casos de amebíase, está associada ao consumo de alimentos ou água contaminada. A remoção destes cistos da água é dificultada devido à sua alta resistência a cloração e mesmo a ozonização. É preciso considerar, no entanto, a prevalência elevada da amebíase em países subdesenvolvidos, onde são precárias as condições sanitárias. Isto indica que este organismo somente representa risco elevado quando não existem condições minimamente satisfatórias de saneamento do meio.
- d) *Naegleria*: Estes protozoários também formam cistos altamente resistentes a cloração. Quando em forma de trofozoídes, estes microorganismos, estão associados à amebíase meningoencefálica, doença fatal ao cabo de 4 a 5 dias, porém, sob esta última forma são muito frágeis aos agentes desinfetantes. A transmissão dessa doença está relacionada a natação em águas contaminadas, sendo detectada sua presença também em esgotos e águas superficiais. Outra preocupação quanto à saúde pública esta na associação deste patógeno



com bactérias, no entanto, esta questão ainda permanece sob investigação.

#### 2.2.4 Helmintos

A forma infectiva deste grupo são os ovos, que apresentam alta resistência aos agentes desinfetantes, mesmo aos de alto poder oxidante como o ozônio, e uma baixa dose infectiva. Para alguns helmintos um único ovo é suficiente para causar infecção. Pelo fato dos ovos serem geralmente muito densos sua remoção é facilitada na operação de decantação durante o tratamento de esgotos, sendo que lagoas de estabilização e sistemas de lodos ativados, quando corretamente operados, praticamente não apresentam ovos de helmintos nos seus efluentes líquidos. A rota de infecção destes parasitas é a fecal oral, sendo o consumo de alimentos contaminados e a falta de hábitos higiênicos mínimos as razões principais da alta prevalência desse tipo de infecção em países subdesenvolvidos.

### 2.3 ORGANISMOS INDICADORES

A determinação da presença e contagem dos vários tipos de microrganismos patogênicos citados no item anterior é uma tarefa dispendiosa, demorada e que requer pessoal altamente especializado. Tendo em vista essas dificuldades é necessário avaliar a eficiência do processo de desinfecção através de um ou alguns poucos organismos que possam representar a inativação de todos ou quase todos os tipos de interesse. Estes microrganismos representam, então, de uma maneira global, a eficiência do processo, sendo por isso denominados organismos indicadores. É preciso considerar ainda que a escolha do organismo indicador está fortemente associada ao futuro uso que se pretende dar ao efluente desinfetado. Por exemplo, um efluente contendo poucos oocistos de *Cryptosporidium sp* pode ser utilizado sem grandes riscos para a irrigação de gramados (JOLIS et al., 1999). O mesmo efluente, contudo, não é recomendável para irrigação por aspersão de verduras. No caso de águas destinadas à recreação de contato primário que recebam efluentes desinfetados de estações de tratamento de esgotos, atenção especial deverá ser dada a inativação de vírus entéricos, além da eliminação de bactérias patogênicas, esta preocupação com os vírus está embasada na evidência de correlação entre surtos de doenças virais e recreação de contato primário em águas poluídas.

Segundo Feachem (1983), um organismo indicador ideal deve apresentar as seguintes características:

- a) ser membro normal da flora intestinal de indivíduos sadios.
- b) ser de origem exclusivamente fecal.
- c) ser exclusivamente de origem humana.
- d) estar presente sempre que organismos patogênicos de origem fecal estiverem presentes.
- e) estar presente em maior número que os patogênicos fecais.
- f) ser incapaz de crescer em ambiente externo ao intestino e apresentar taxa de inativação, no

ambiente, inferior aos patogênicos fecais.

- g) apresentar grau de resistência aos agentes desinfetantes igual ou superior aos patogênicos fecais.
- h) ser de fácil detecção e contagem.
- i) não ser patogênico.

Um organismo que atenda simultaneamente todos os requisitos acima é muito difícil de ser encontrado, não sendo reportado na literatura, até o presente momento, sua existência. A prática brasileira para controle da qualidade microbiológica de águas residuárias e de abastecimento está fundamentada no padrão coliformes fecais e totais, devido principalmente ao fato desses organismos possuírem uma resistência aos agentes desinfetantes similar as bactérias patogênicas e serem de fácil detecção e contagem. Os padrões acima, no entanto, não conseguem representar a eficiência da desinfecção frente a organismos mais resistentes, como vírus entéricos e cistos de protozoários. A detecção e contagem desses dois últimos tipos de organismos, são realizadas por processos significativamente mais complexos que a determinação de coliformes totais e fecais, o que dificulta sua implementação como indicadores de eficiência do processo de desinfecção. Para os casos específicos de oocistos de *Cryptosporidium sp* e cistos de *Giardia sp* as dificuldades residem na impossibilidade de identificar a espécie, na baixa recuperação do microrganismo, no tempo longo para a detecção e no alto custo das análises. Um organismo que apresenta-se como promissor para contornar as dificuldades na avaliação da eficiência de inativação de *Cryptosporidium sp* e *Giardia sp* é a bactéria esporulada *Clostridium perfringens* por apresentar grande resistência aos agentes desinfetantes e estar associada a esgoto e a águas poluídas por dejetos humanos. A remoção de vírus entéricos pode ser representada por bacteriófagos porque este último tipo de vírus pode ser detectado por técnicas mais simples e rápidas do que as aplicadas à detecção e contagem dos vírus entéricos. No entanto, para este padrão ser aplicável, é preciso escolher um bacteriófago de elevada resistência aos agentes de desinfecção, como por exemplo, o RNA fago f2, que apresenta resistência superior a grande parte dos enterovírus, o que não é o caso do RNA fago MS2, sendo que este último revelou-se inadequado para representar a inativação de enterovírus pelo ozônio (FINCH & FAIRBAIRN, 1991). O quadro 2 mostra os principais organismos utilizados como indicadores:

**Quadro 2: Organismos indicadores de patógenos**

ORG INDICADOR	CONTAMINAÇÃO INDICADA	BOM INDICADOR	NÃO INDICADO	DETERMINAÇÃO
Col totais	contaminação de origem fecal e não fecal	bactérias entéricas e alguns vírus	Bactérias esporuladas, vírus, helmintos e protozoários	técnicas de fermentação
Col fecais	contaminação de origem fecal	bactérias entéricas e alguns vírus	Bactérias esporuladas, vírus, helmintos e protozoários	técnicas de fermentação
E. coli	poluição recente de origem exclusivamente fecal	bactérias entéricas, alguns vírus	Bactérias esporuladas, vírus, helmintos e protozoários	método colilert
Colifagos	poluição de origem fecal	vírus	Helmintos e protozoários	contagem de placas
Clostridium perfringens	contaminação fecal remota, bom avaliador de desinfecção	protozoários	helmintos	tubos múltiplos

Fonte: Organizado por Dias (2001)

## 2.4 DESINFECÇÃO

A desinfecção é um tratamento que permite a destruição ou a eliminação dos microorganismos susceptíveis de transmitir doenças; este tratamento não inclui necessariamente a esterilização, que é a destruição de todos os organismos de um dado meio.

### 2.4.1 Critérios para a escolha do desinfetante

Os processos de desinfecção não são equivalentes quanto a eficiência e custos. É necessário escolher aqueles mais apropriados para condições particulares (características e usos da água ou efluente, tipos de microorganismos a eliminar e vazão de efluente). Um desinfetante ideal deve apresentar as seguintes características:

- Não ser tóxico para o homem ou animais.
- Ser tóxico em baixa concentração para os organismos alvos.
- Ser suficientemente solúvel em água.
- Ser eficaz nas condições de temperatura e pH encontradas na água ou efluente.
- Ser de custo razoável em relação aos volumes de água ou efluente a desinfetar.
- Não apresentar elevado risco aos operadores.
- Permitir uma fácil medida e controle de sua concentração.

Em geral, efetua-se a desinfecção de efluentes por meio de cloro (80% da desinfecção no mundo), por

esse desinfetante apresentar várias das características acima. Entretanto, a cloração pode ocasionar efeitos secundários indesejáveis. Assim o cloro ao reagir com a matéria orgânica ,sob certas condições, pode levar a formação de substâncias cancerígenas (THM), além disso o cloro não é um oxidante suficientemente poderoso para eliminar completamente organismos mais resistentes como os vírus. Afim de amenizar estas deficiências utilizam-se outros desinfetantes como o dióxido de cloro e o ozônio.

## **2.5 O OZÔNIO COMO DESINFETANTE**

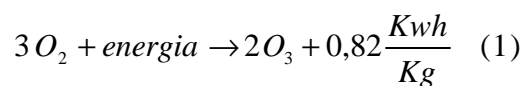
O ozônio é um gás instável de alto poder oxidante. Essas duas características o tornam atrativo para a desinfecção de esgotos domésticos. A instabilidade desse gás é uma característica desejável porque quando o efluente é lançado no meio ambiente não haverá residual de oxidante que possa ser danoso à biota aquática. O alto poder oxidante é desejável porque diminui muito as concentrações e o tempo necessário para a desinfecção. Sendo o tempo de contato e as concentrações reduzidos haverá economia na construção e operação das instalações. Outros benefícios a considerar devido ao alto poder oxidante, é que os subprodutos orgânicos da ozonização de efluentes domésticos tratados a nível secundário, geralmente apresentam pouca ou nenhuma toxicidade a nível agudo. Existe ainda a vantagem da redução de cor, que mesmo nas dosagens relativamente baixas necessárias para a desinfecção, tem se mostrado efetiva.

O poder desinfetante do ozônio é de cerca de dez vezes superior ao do cloro, e isto para todos os tipos de microorganismos. Ele é eficaz mesmo contra esporos e cistos que são as formas mais resistentes (SOARES,1997).

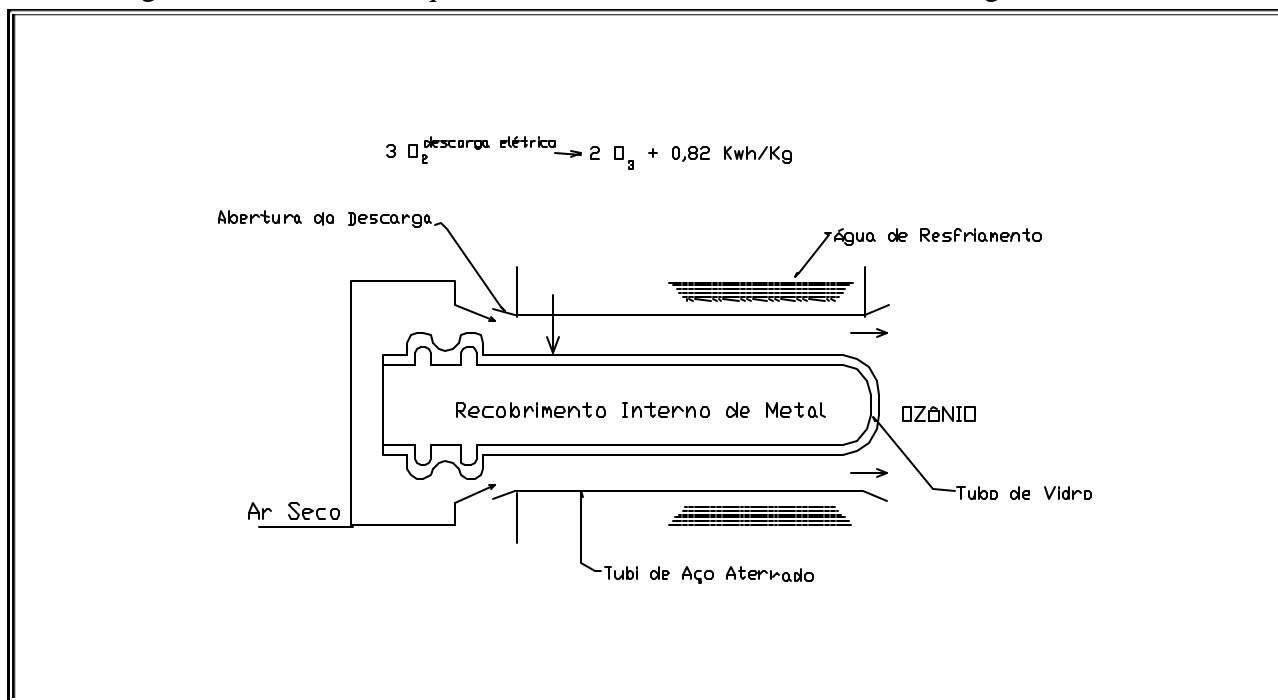
### 2.5.1 Geração e aplicação do ozônio

A produção comercial do ozônio é realizada pelo “processo corona”, este processo consiste em aplicar uma corrente elétrica em um fluxo gasoso de ar ou oxigênio. O campo elétrico aplicado fornece suficiente energia aos elétrons para que estes rompam as duplas ligações da molécula de  $O_2$ , gerando dois átomos de oxigênio. Estes átomos de oxigênio reagem com outra molécula de  $O_2$  para formar as moléculas de  $O_3$ .

Os equipamentos atuais funcionam segundo o mesmo princípio do primeiro gerador de ozônio construído por Marius Otto, isto é, o ar seco ou o oxigênio, é introduzido em uma célula onde é aplicada uma descarga elétrica, ocorrendo a seguinte reação (MELLO,1997):



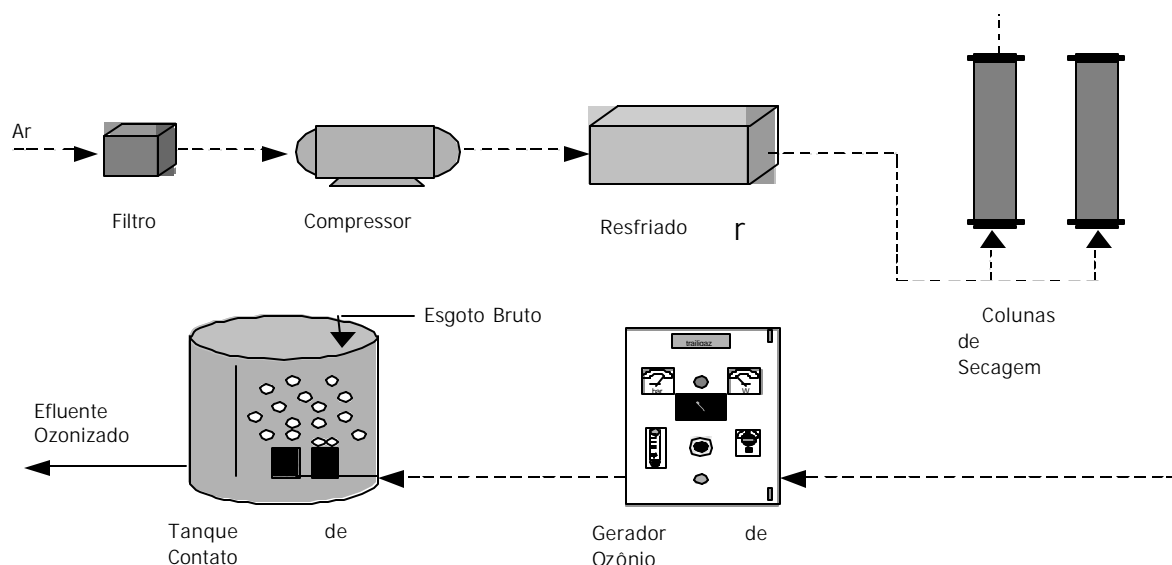
A figura abaixo mostra esquematicamente o funcionamento da célula geradora de ozônio:



**Figura 1: Célula geradora de Ozônio**

Fonte: Di Bernardo, 1993

Existem basicamente dois sistemas de geração de ozônio: um a partir do ar e outro a partir do oxigênio puro. Para o primeiro sistema é necessário o pré tratamento do ar. As etapas desse pré tratamento são: filtração, compressão, resfriamento e desumidificação (DI BERNARDO, 1993). A figura 2 mostra o fluxograma da ozonização quando se usa ar na alimentação:



**Figura 2: Geração do ozônio a partir do ar**

Fonte: Di Bernardo, 1993

A geração a partir do oxigênio é realizada alimentando-se o gerador a partir de um tanque de oxigênio líquido que alimenta um evaporador. As principais vantagens do processo de geração a partir do oxigênio são: menor custo de manutenção devido a maior simplicidade do equipamento e um rendimento maior em massa na transformação de  $O_2$  em  $O_3$ . Essas duas vantagens acabam por produzir uma menor demanda de energia associada à geração pelo oxigênio. A principal desvantagem do uso de oxigênio para a geração de ozônio consiste no custo do oxigênio. No entanto, quando se compara o custo global da instalação, isto é, a soma dos custos com equipamento, custo do capital, custo de energia e custo com oxigênio, a geração a partir do oxigênio geralmente resulta em menor valor de custo total, entretanto, a escolha entre um ou outro sistema é dependente das condições locais, sendo necessário um estudo econômico específico.

Devido à toxicidade do ozônio, ambos os sistemas requerem mecanismos de destruição do ozônio produzido em excesso. Esta destruição é feita termicamente através de aquecimento por resistência elétrica ou cataliticamente.

### 2.5.2 Fatores intervenientes na geração do ozônio

Os fatores a se levar em conta na produção de  $O_3$  por descarga elétrica são: a diferença de potencial, a frequência da corrente elétrica, a constante dielétrica, a espessura dos dielétricos e o espaço de separação entre os dielétricos. Em condições otimizadas o rendimento é dado pela seguinte expressão:

$$\frac{Y}{A} = \frac{K n e \Delta E^2}{d} \quad (2)$$

em que:

Y/A: produção de ozônio por unidade de superfície de eletrodo.

K: constante dielétrica da mistura de gases  $O_2 + O_3$  ou ar +  $O_3$ .

n: frequência da corrente elétrica.

e: constante dielétrica do eletrodo.

ΔE: diferença de potencial entre os dois eletrodos;

d: espessura do dielétrico.

A diferença de potencial entre os eletrodos é dada por:

$$\Delta E = K P L \quad (3)$$

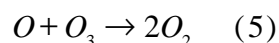
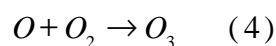
em que:

P: pressão do gás;

L: distância de separação entre os eletrodos.

O rendimento do gerador de ozônio é proporcional ao quadrado da diferença de potencial, entretanto, quanto maior a diferença de potencial aplicada maior é o risco de quebra dos eletrodos. Além do mais para se obter uma diferença de potencial elevada é necessário recorrer a uma pressão de oxigênio ou ar elevadas, o que provoca a elevação da temperatura, temperaturas elevadas aumentam muito a taxa de destruição do ozônio. É preciso considerar que somente 5% da energia elétrica aplicada é efetivamente usada na conversão  $O_2 - O_3$ , sendo a maior parte convertida em forma de calor. Como foi dito acima, temperaturas elevadas aumentam a taxa de destruição do ozônio, o que implica na necessidade de sistemas de refrigeração para aplicações em escala real.

O ozônio é relativamente instável, sendo que sua formação e decomposição obedecem as seguintes reações:



Esta seqüência de reações implica que quanto maior for a concentração de  $O_3$  gerada, maior será a sua taxa de destruição para uma dada temperatura, o limite máximo de geração estaria então determinado pela igualdade das taxas de formação e destruição do ozônio. Na pratica este limite é atingido quando ocorre a produção de 4% em massa para geração a partir do ar e de até 10% para geração a partir do oxigênio.

A otimização econômica do processo de geração é conseguida pela aplicação simultânea de baixa diferença de potencial associada a alta frequência, isto porque uma baixa diferença de potencial favorece a durabilidade dos eletrodos e provoca menor aumento de temperatura ao mesmo tempo que a alta frequência da corrente elétrica fornece elétrons de alta energia para o rompimento das duplas ligações da molécula de oxigênio. Os geradores comerciais operam a baixas frequências (60hz) e médias frequências (entre 60 e 1000Hz), sendo os últimos aplicados geralmente para grandes demandas de  $O_3$ .

### 2.5.3 Transferência de ozônio para fase aquosa

Segundo Eiger et al. (1998):

Diferentemente do cloro livre, cloraminas e dióxido de cloro, cuja solubilidade em água é relativamente elevada, o ozônio é pouco solúvel. Assim, os processos de tratamento de água e efluentes requerem sistemas de aplicação na fase líquida com alta eficiência de transferência. Muito embora o dimensionamento de sistemas de ozonização, ainda seja tratado muito mais como arte do que como uma ciência, o conhecimento das variáveis intervenientes no processo cresceu de forma muito significativa nas últimas duas décadas, o que ofereceu uma melhor alternativa para os técnicos envolvidos no projeto e operação desses sistemas.

A difusão do ozônio na água obedece a primeira lei de Fick para a difusão molecular (SCHAWARZENBACH, 1993):

$$F = -D O_3 \left[ \frac{dC}{dx} \right] \quad (6)$$

em que:

$F$  = fluxo de massa por unidade de área na direção  $x$  de interface, em  $kg/m^2/s$ .

$x$  = espesura da interface gás líquido em m.

$c$  = concentração de  $O_3$   $kg/m^3$ .

$DO_3$  = coeficiente de difusão molecular do ozônio a  $20^\circ C = 1,74 \times 10^{-9} m^2/s$ .

A equação 1 pode ser corrigida para diferentes condições físicas de acordo com a relação de Nerst-Einsten:

$$(DO_3 \times \eta) / T = \text{constante} \quad (7)$$

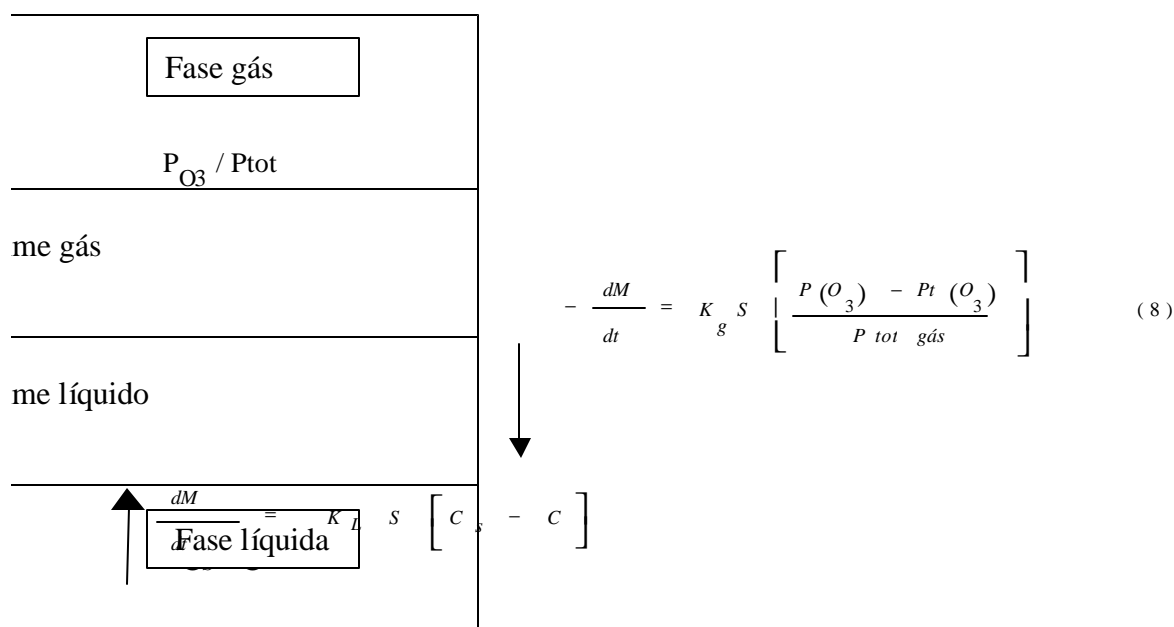
sendo:

$\eta$  = viscosidade dinâmica da água para uma dada temperatura.

$T$  = temperatura.



Devido ao baixo valor de  $DO_3$ , o fluxo global de transferência é controlado pela velocidade de difusão do ozônio do filme gasoso para o filme líquido, segundo a teoria do duplo filme. Esta teoria considera a interface gás - líquido como sendo constituída de dois filmes, um gasoso e outro líquido. A teoria do duplo filme é melhor explicada pela figura 3, em que as setas e as respectivas equações representam a direção e a intensidade dos fluxos de massa difusivos entre os dois filmes. Acima do filme gasoso está fase gasosa, constituída por uma mistura de oxigênio e ozônio. O ozônio presente nesta fase tem que atravessar o filme gasoso e atingir o filme líquido. No entanto, a velocidade de difusão através do filme gasoso é muito maior que a velocidade de difusão através do filme líquido, por isso o fluxo global de transferência de massa é controlado pela velocidade de difusão através do filme líquido.



**Figura 3: Esquema do duplo filme gás líquido**

Fonte: adaptado de Langlais 1991

Em que

$dM/dt$  = fluxo de massa de  $O_3$  em cada filme (M/T)

$K_g$  = coeficiente de transferência de massa no sentido gás líquido (L/T)

$P(O_3)$  = pressão parcial de  $O_3$  ( M/L<sup>2</sup>T )

$P_t(O_3)$  = pressão parcial de  $O_3$  transferida ( M/L<sup>2</sup>T )

$P_{tot\ ar}$  = pressão total da mistura ar -  $O_3$  ou  $O_3 - O_2$  (  $M/L^2T$  )

$Kl$  = coeficiente de transferência de massa no sentido líquido gás (  $L/T$  )

$S$  = área da interface filme gás - filme líquido (  $L^2$  )

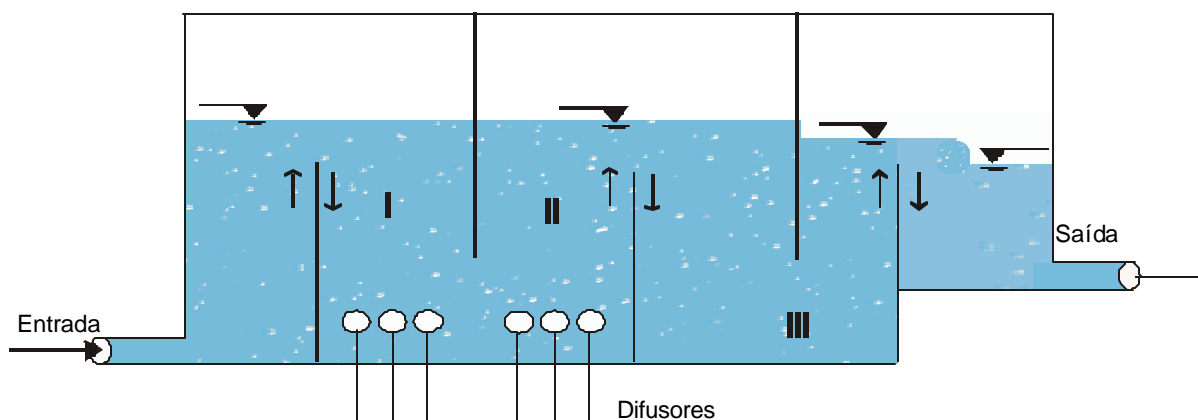
$C$  = concentração de  $O_3$  na fase líquida e no filme líquido (  $M/L^3$  )

$C_s$  = concentração de saturação de  $O_3$  na fase líquida e no filme líquido (  $M/L^3$  )

#### 2.5.4 Transferência de ozônio em reatores de contato:

Para aplicações reais em tratamento de água e efluentes é preciso considerar além do fluxo difusivo, explicado acima, o fluxo de massa advectivo, resultante do fato de ser o processo de tratamento uma operação em contínuo. Além disso, é preciso considerar também o consumo contínuo de ozônio provocado pela vazão contínua de líquido contendo material oxidável e a degradação do ozônio. Em outras palavras, é preciso considerar a velocidade relativa de deslocamento das fases líquida e gasosa, além do decaimento temporal das concentrações de ozônio na fase líquida, provocado pelo efeito de oxidação e pela própria degradação do ozônio em oxigênio. Este consumo geralmente é expresso na forma de um coeficiente de decaimento  $K_d$ .

Na maioria das unidades que usam o processo de desinfecção por ozonização, esta operação é realizada em reatores de contato compartimentados em três tipos de segmento: segmento em que a vazão do gás e a vazão do efluente tem direções opostas (trecho em contra corrente), segmento em que as vazões possuem a mesma direção (trecho em cocorrente) e segmentos em que o gás não é injetado (trecho reativo). Segundo Eiger et al. (1998): “Tem-se dado preferência a este tipo de sistema pelo fato deste ser extremamente flexível, permitindo aplicação de diferentes dosagens de ozônio em diferentes compartimentos do sistema e sua conseqüente otimização no tocante ao atendimento de um ou mais objetivos”. O esquema desse tipo de reator é mostrado na figura abaixo:



I: trecho em contra corrente. II: trecho em cocorrente. III: trecho de reação

**Figura 4: Esquema do reator**

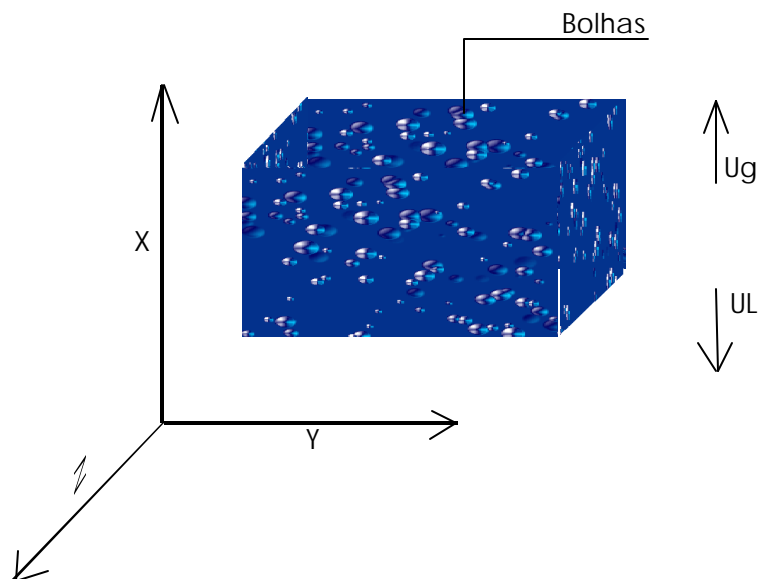
Fonte: Eiger et al ( 1998 )

### **2.5 .5 Modelo matemático para reatores de contato:**

Eiger et al. (1998), propõem uma modelação matemática para os três tipos de segmento dos reatores de contato. As hipóteses simplificativas assumidas por este modelo são as seguintes:

- a) regime permanente.
- b) tanto para o escoamento da fase líquida, como para o escoamento da fase gasosa, a dispersão é desconsiderada, ou seja, o escoamento das duas fases ocorre em fluxo pistão.
- c) a transferência da fase gasosa para a fase líquida obedece a primeira lei de Fick, adotando-se a teoria do filme duplo.
- d) a concentração de saturação do ozônio, tanto na fase líquida, como na fase gasosa, é determinada pela lei de Henry.
- e) os processos de degradação do ozônio e as reações com compostos orgânicos são modelados conjuntamente sob um único coeficiente, obedecendo a uma cinética de primeira ordem .

A figura 5 representa um elemento de volume em escoamento dentro do reator:



**Figura 5: Elemento de volume,  $U_L$ : velocidade do líquido,  $U_g$  velocidade do gás**

Fonte: adaptado de Eguier et al 1998

As equações que governam o balanço de massa na fase líquida e gasosa são:

$$-U_L \cdot \left( \frac{dC_L}{dz} \right) + Kl \cdot a \cdot (C_{EQL} - C_L) - Kd \cdot C_L = 0 \quad (10)$$

$$U_G \cdot \left( \frac{dC_G}{dz} \right) + Kl \cdot a \cdot (C_{EQL} - C_L) = 0 \quad (11)$$

Em que:

$C_L$ : concentração de ozônio na fase líquida ( $M/L^{-3}$ )

$C_G$ : concentração de ozônio na fase gasosa ( $M/L^{-3}$ )

$C_{EQL}$ : concentração de ozônio na fase líquida em equilíbrio com a concentração de ozônio na fase gasosa ( $M/L^{-3}$ ).

$U_L$ : velocidade aparente da fase líquida (L/T).

$U_G$ : velocidade aparente da fase gasosa (L/T).

$Kl$ : coeficiente global de transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida (L/T).

Kd: coeficiente de decaimento do ozônio na fase líquida, expressa conjuntamente a decomposição do ozônio em oxigênio e o consumo para a oxidação de material orgânico presente na fase líquida (1/T).

a: área interfacial específica, numericamente igual a área superficial da fase gasosa dividida pelo volume do reator ( $L^2/L^3$ ).

Na equação 10, o primeiro termo à esquerda representa o transporte advectivo do ozônio na fase líquida, o segundo termo representa a transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida e o terceiro termo é a taxa de decomposição do ozônio na fase líquida. O sinal negativo desse termo de transporte deve-se ao fato que a fase líquida possui velocidade em sentido contrário ao da fase gasosa, sendo que o sentido de escoamento da fase gasosa foi arbitrado como positivo.

Na equação 11, o primeiro termo à esquerda representa o transporte advectivo do ozônio na fase gasosa e o segundo representa a transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida.

A concentração de ozônio em água em equilíbrio com a concentração na fase gasosa, (variável  $C_{EQL}$ ), é dada pela seguinte equação:

$$C_{EQL} = \frac{C_G}{He} \quad (12)$$

sendo:

He: constante de Henry ( $m^3$  de líquido/ $m^3$  de gás).

A constante de Henry é função de diversos fatores, principalmente da temperatura, pH, e intensidade iônica. No caso específico da desinfecção de esgotos domésticos o fator preponderante é a temperatura, que é relacionada a constante de Henry por:

$$He = \frac{e^{\left(22,3 - \frac{4030}{T}\right)}}{4,56 \cdot T} \quad (13)$$

Em que:

T: temperatura em (Kelvin).

Podemos reescrever, então, as equações 10 e 11 em função da concentração de equilíbrio, assim as duas equações citadas assumem respectivamente a seguinte forma:

$$-U_L \bullet \left( \frac{dC_L}{dz} \right) + Kl \bullet a \bullet \left( \frac{C_G}{He} - C_L \right) - Kd \bullet C_L = 0 \quad (14)$$

$$U_g \bullet \left( \frac{dC_G}{dz} \right) + Kl \bullet a \bullet \left( \frac{C_G}{He} - C_L \right) = 0 \quad (15)$$

Observa-se que o sistema de equações diferenciais formado pelas equações 14 e 15 é linear, podendo ser resolvido analiticamente, fornecendo assim o perfil de concentrações de ozônio nas fases líquida e gasosa ao longo da coordenada z. Para facilitar a notação das equações acima, ambas podem ser escritas da seguinte forma:

$$\left( \frac{dC_L}{dz} \right) = al \bullet C_G + bl \bullet C_L = 0 \quad (16)$$

$$\left( \frac{dC_G}{dz} \right) = ag \bullet C_G + bg \bullet C_L = 0 \quad (17)$$

Em que:

$$ag = \frac{Kl \bullet a}{U_g \bullet He} \quad bg = \frac{Kl \bullet a}{U_g} \quad al = \frac{Kl \bullet a}{U_L \bullet He} \quad bl = \frac{(Kl \bullet a + Kd)}{U_L}$$

### 2.5.5 .1 Trecho do reator em contra corrente

Para um reator com dimensão longitudinal igual a h, admite-se a entrada de ozônio pela sua secção transversal de fundo, localizada em  $z = 0$ , com um sentido de velocidade arbitrado como positivo. A fase líquida é injetada na secção transversal superior, situada em  $z = h$ , de forma que o sentido da velocidade é negativo. Para resolver o sistema de equações diferenciais proposto acima, é preciso fornecer as concentrações de ozônio na fase gasosa para  $z = 0$ , isto é  $C_{G(0)}$ , e a concentração de ozônio na fase líquida quando  $z = h$ , isto é  $C_{L(h)}$ . Considerando que estas duas concentrações são conhecidas, a solução para o sistema de equações diferenciais, é dado por:

$$C_L(z) = \begin{bmatrix} a \\ g \end{bmatrix}_L \bullet e^{(R1 \bullet z)} + \begin{bmatrix} b \\ g \end{bmatrix}_L \bullet e^{(R2 \bullet z)} \quad (18)$$

$$C_G(z) = \begin{bmatrix} a \\ g \end{bmatrix}_G \bullet e^{(R1 \bullet z)} + \begin{bmatrix} b \\ g \end{bmatrix}_G \bullet e^{(R2 \bullet z)} \quad (19)$$

Sendo :

$$a_G = C_L(h) \cdot b_g - C_g(0) \cdot (R2 - a_g) \cdot e^{R2 \cdot h}$$

$$b_G = -C_L(h) \cdot b_g + C_g(0) \cdot (R1 - a_g) \cdot e^{R1 \cdot h}$$

$$g_G = (R1 - a_g) \cdot e^{R1 \cdot h} - (R2 - a_g) \cdot e^{R2 \cdot h}$$

$$a_L = (R1 - a_g) \cdot a_g$$

$$b_L = (R2 - a_g) \cdot b_l$$

$$g_L = b_g \cdot g_G$$

e:

$$R1 = \frac{(a_g + b_l) + \sqrt{\Delta}}{2} \quad R2 = \frac{(a_g + b_l) - \sqrt{\Delta}}{2} \quad \Delta = (a_g + b_l)^2 + 4 \cdot a_l \cdot b_g$$

### 2.5.5.2 Trecho do reator em cocorrente

A adição de trechos em cocorrente para reatores tubulares é opcional, sendo pouco utilizada na prática. Embora a formulação para este tipo de trecho conste do modelo matemático original, foi aqui omitida. Outra razão para isto, é que a parte experimental do presente trabalho não possui trechos desse tipo.

### 2.5.5.3 Trecho do reator em reação

Neste tipo de trecho não existe a introdução de gás, então é preciso apenas efetuar o balanço de massa do ozônio exclusivamente na fase líquida. Admitindo que a decomposição do ozônio possa ser expressa como processo cinético de primeira ordem, tem-se:

$$\frac{dC_L}{dz} = - \left( \frac{K_d \cdot C_L}{U_L} \right) \quad (20)$$

Integrando a equação 20:

$$C_{L(z)} = C_o \cdot e^{z \cdot \left( \frac{-K_d}{U_L} \right)} \quad (21)$$

Em que :

Co: concentração inicial.

#### 2.5.5.4 Estimação dos parâmetros KL, a e Kd

Através da análise de sensibilidade do modelo proposto acima, seus autores determinaram que as variáveis KL, a, Kd além de He, são as mais significativas.

- a) KL : O parâmetro KL (coeficiente de transferência de massa) pode ser estimado através de inúmeras correlações propostas na literatura. Assim para estimar KL o modelo adota-se a equação proposta por Marinas et al., (1993):

$$KL = \frac{Sh \cdot Dl}{db} \quad (22)$$

Onde:

Dl: coeficiente de difusão molecular do ozônio ( $L^2/T$ );

KL: coeficiente de transferência de massa ( $L/T$ );

Sh: número de Sherwood (adimensional);

db: diametro médio das bolhas de gás (L).

O número de Sherwood para sistemas gás líquido é dado por:

$$Sh = 2 + 0,00187 \cdot \left( Re^{0,484} \cdot Sch^{0,339} \cdot \left( \frac{db \cdot a^{\frac{1}{3}}}{Dl^{\frac{2}{3}}} \right)^{0,072} \right)^{1,61} \quad (23)$$

Em que:

$$Re = \frac{db \cdot Vb}{u} \quad e \quad Sch = \frac{u}{Dl}$$



Re: numero de Reynolds da fase gasosa (adimensional);  
 Sch: número de Schimdt da fase líquida (adimensional);  
 Vb: velocidade média ascensional das bolhas de gás em cm/min;  
 g: aceleração da gravidade em  $\text{cm}/\text{min}^2$   
 Dl: coeficiente de difusão molecular do ozônio na fase líquida em  $\text{cm}^2/\text{min}$ ;  
 db: diâmetro das bolhas de gás; em cm  
 $\nu$ : viscosidade cinemática da água em  $\text{cm}^2/\text{min}$ .

O parâmetro K<sub>l</sub>, estimado pela equação 22, é o coeficiente global de transferência de massa do ozônio em água isenta de matéria oxidável. Para situações em que ocorra consumo de ozônio provocado por reações de oxidação K<sub>l</sub> deve ser multiplicado por um fator de enriquecimento, uma vez que o ozônio é continuamente retirado da fase líquida pela reação de oxidação, e isto provoca um acréscimo na velocidade de transferência. Langlais et al. (1991), propõem a seguinte expressão para o cálculo desse fator de enriquecimento:

$$E = \left( 1 + \frac{Dl K_1}{Kl} \right) \quad (24)$$

Sendo:

E: fator de enriquecimento (adimensional);

K<sub>1</sub>: coeficiente de oxidação como reação de primeira ordem, em (1/s).

Para reações de oxidação muito rápidas, como o caso da oxidação de ions de iodo em solução aquosa, K<sub>l</sub> assume valor próximo a  $10^4/\text{s}$  e E próximo a 2,3. Quando os compostos presentes em solução são de natureza orgânica e facilmente oxidáveis, os valores para K<sub>1</sub> e E são respectivamente  $10^2/\text{s}$  e 1,2 considerando uma concentração molar de 0,1 a 0,2. Nesta última situação se enquadram aproximadamente os efluentes domésticos tratados pelo sistema de lodos ativados.

b) a: O parâmetro a, (área interfacial específica), pode ser estimado, segundo a equação abaixo:

$$a = \left( \frac{6 U_G}{(Vb + U_L) db} \right) \quad (25) \quad .$$

Em que:

a: área interfacial específica ( $L^2$ );

Vb: velocidade ascensional das bolhas de gás (L/T).

A velocidade das bolhas pode ser estimada pela seguinte equação:

$$v_b = \left( 20 + 33,8 \cdot e^{-4,88 \cdot db} \right) \cdot \left( \frac{1,004}{m} \right) \quad (26)$$

Em que:

Vb: velocidade ascensional das bolhas em cm/s;

$\mu$  : viscosidade dinâmica da água em cP.

c) Kd: O coeficiente Kd (coeficiente de decaimento do ozônio na fase líquida) é o mais difícil de estimar, já que seu valor é função das características físico químicas da fase líquida. A melhor maneira de obter este coeficiente é através de ensaios experimentais. Alguns pesquisadores tem proposto expressões que relacionam as características físico - químicas da fase líquida com o valor de Kd; dentre estas pode-se citar a proposta por YURTERI, transcrita em Le Sauze et al. (1993):

Em que:

Kd: coeficiente de decaimento do ozônio na fase líquida (1/h)

COT: carbono orgânico total (em mg/L).

Alc: alcalinidade total (em mg/l de  $CaCO_3$ ).

A expressão acima deve ser usada com reservas, principalmente porque o parâmetro COT, representa um valor global, não refletindo o grau de oxidação dos compostos em solução na fase líquida. O grau de oxidação tem grande influência sobre o consumo de ozônio para oxidar os compostos em solução na fase líquida, e por conseguinte no coeficiente de decaimento

#### 2.5.5.5 Hidráulica do reator e coeficiente de decaimento

O tipo de fluxo a ser adotado, fluxo pistão ou mistura completa, depende do objetivo do processo de ozonização. Assim se o objetivo principal for a oxidação de material orgânico o fluxo em mistura completa é mais eficiente. Caso o objetivo principal seja a desinfecção, um reator trabalhando em fluxo pistão é o mais indicado. Isso ocorre porque quando o objetivo é a oxidação, o fator mais importante é o consumo de ozônio por unidade volumétrica de reator, assim se garantimos que a concentração de

ozônio é uniforme em todo o volume do reator (fluxo em mistura completa), o consumo médio total é maior do que quando se tem um gradiente de concentração (fluxo pistão). Valores experimentais obtidos por Le Sauze et al. (1993), considerando as mesmas condições operacionais, mesmos valores de  $KL$ ,  $a$ ,  $K_d$ , concentração de ozônio no gás de entrada e mesma concentração aplicada na fase líquida, indicam que o consumo de ozônio em um reator de mistura completa, considerando a mesma concentração de saída na fase líquida, é pouco superior ao dobro do consumo do reator em fluxo pistão. Assim para uma concentração aplicada na fase líquida de 1,6mg/L de ozônio, o reator em mistura completa consumiu 0,47 mg de  $O_3$ /L de efluente, enquanto o reator em fluxo pistão consumiu somente 0,19 mg de  $O_3$ /L de efluente, considerando uma concentração de saída de 0,76 mg/L de ozônio na fase líquida na saída.

Quando o objetivo é a desinfecção, o fator mais importante a ser observado é o produto da concentração de ozônio na fase líquida pelo tempo de contato (fator CT), que deve ser o maior possível. Em outras palavras, o objetivo aqui é manter a concentração de ozônio residual no líquido pelo maior período de tempo possível, neste caso os reatores em fluxo pistão são mais adequados que os de mistura completa porque consomem menos ozônio para manter a mesma concentração dissolvida na fase líquida, além disso o tempo de retenção hidráulica teórico em fluxo pistão é mais próximo do tempo de retenção hidráulica real do que nos reatores de mistura completa, o que facilita o projeto e o controle operacional do fator CT.

Para o caso da desinfecção de efluentes domésticos tratados, em que a presença de material orgânico oxidável ainda é considerável, do ponto de vista do consumo de ozônio, a solução ideal seria realizar o processo em duas etapas: a primeira etapa trabalharia em mistura completa promovendo a oxidação do material orgânico; a segunda etapa trabalharia em fluxo pistão, onde o fator CT seria otimizado, uma vez que o coeficiente de decaimento do ozônio no líquido ( $K_d$ ), é menor quando há menos matéria orgânica para oxidar. Ainda com relação a  $K_d$ , outro fato importante, é que seu valor tende a diminuir com o aumento da concentração de ozônio aplicado.

Para conseguir-se economicamente a aplicação de doses maiores de ozônio é melhor trabalhar com geradores de rendimento maior, acima de 4% em peso. Esta recomendação é especialmente válida para o caso da desinfecção de efluentes domésticos, em que as dosagens mínimas para a desinfecção são aproximadamente duas vezes superiores aquelas utilizadas para desinfecção de água tratada.

## 2.6 O FATOR CT

Como explicado no item precedente, o processo de desinfecção pelo ozônio, é controlado pelo fator CT. O fator CT corresponde a concentração de ozônio residual em água à ser mantida durante determinado tempo para se conseguir uma desinfecção eficiente. Assim, por exemplo, manter um residual de 0,4mg/L de ozônio durante 4 minutos corresponde a um fator CT de 1,6 mg. min/L. No entanto, é preciso considerar ainda que o fator CT deve ser referenciado a um tipo de microorganismo e a uma razão de eliminação desse microrganismo, sendo esta razão geralmente expressa em unidades logarítmicas.

Assim para cada organismo tem-se vários fatores CT associados cada um a uma razão de eliminação de 1, 2, 3 e 4 unidades logarítmicas. Geralmente adota-se como valor de referência o fator CT associado a 4 unidades logarítmicas.

Pelo exposto acima é evidente que quanto mais alto o valor CT, para uma determinada taxa de eliminação, mais resistente é o microrganismo em questão. No entanto, é preciso considerar que fatores físico-químicos do efluente, como pH, temperatura, carbono orgânico total, turbidez e alcalinidade, além da variabilidade de resistência entre as populações de mesma espécie de microorganismos, afetam o fator CT requerido para uma eficiente desinfecção.

### 2.6.1 O modelo de Watson e Chick

Segundo Facile (2000) o processo de desinfecção pelo ozônio pode ser bem descrito pelo modelo de Watson e Chick. Neste modelo o decaimento da população de determinado microorganismo sob a ação de um determinado desinfetante é modelado pela seguinte equação:

Em que:

$N_t$  = número de organismos sobreviventes após um tempo  $t$ .

$N_0$  = número inicial de microrganismos.

$K$  = constante de decaimento, depende do tipo de organismo e das características do desinfetante.

$T$  = tempo de contato entre o líquido e o desinfetante.

Rearranjando a equação 28 tem-se :

assumindo que:

Onde:

= coeficiente de letalidade específico do agente desinfetante (l/mg/min).

$C$  = concentração do desinfetante (mg/L).

$n$  = constante conhecida como coeficiente de diluição.

Tem-se :

As hipóteses simplificativas necessárias para a aplicação da equação 32 são as seguintes:

- a concentração de desinfetante (  $C$  ) é mantida constante durante o tempo de reação  $T$ ;
- a forma de ação do desinfetante é similar para todos os microorganismos.

Quando a equação 32 é plotada em um papel bilogarítimo, o resultado é uma linha reta com coeficiente angular igual a  $n$ . Na prática, no entanto, os resultados nem sempre mostram uma relação linear. Estes desvios são devidos principalmente:

- ao estado de agregação dos microorganismos
- efeito de proteção exercido por material suspenso
- concentração variável do desinfetante em água.

Caso  $n$  seja igual a 1, o produto  $CT$  permanece constante independentemente da concentração. Se  $n > 1$  esse produto cresce muito rapidamente com o valor da concentração. Neste caso a concentração do desinfetante é o fator mais importante e o tempo de contato é o fator secundário. Entretanto se  $n < 1$ , o valor de  $CT$  cresce com o aumento da concentração de desinfetante, mas a taxa de crescimento é menor do que para o caso em que  $n > 1$ ; sob estas condições o tempo de contato passa a ser o fator mais importante. Wickramanayake et al. (1984) estudaram a inativação de cistos de *Giardia* e *Naegleria* pelo ozônio mostrando que a inativação desses cistos não segue perfeitamente o modelo de Watson e Chick, devido a uma fase inicial de latência, entretanto, os resultados para 99% de eficiência na inativação podem ser corretamente descritos pelo modelo de Watson e Chick, com coeficiente  $n$  estando próximo de 1. Outra conclusão a que estes pesquisadores chegaram foi a de que esse modelo pode ser usado para a comparação da eficiência de diversos desinfetantes contra os cistos, que são as formas microbianas de elevada resistência. Baseados nesse trabalho, a US EPA (*Environment Protection Agency*), sugere os valores de  $CT$  para a inativação de cistos de *Giardia*, para diferentes temperaturas, e uma faixa de pH compreendida entre 6 e 9. Estes valores são mostrados na tabela 2.

**Tabela 2: Valores de  $CT$ , em mg. min/L, propostos pela EPA para a inativação de cistos de *Giardia* para pH entre 6 e 9 em água**

Inativação	TEMPERATURA ( $^{\circ}C$ )			
	10	15	20	25
1 log	0,48	0,32	0,24	0,16
1,5 log	0,72	0,48	0,36	0,24
2 log	0,95	0,63	0,48	0,32
2,5 log	1,2	0,79	0,6	0,4
3 log	1,4	0,95	0,72	0,46

Fonte: Langlais, 1991.

### 2.6.1.1 O modelo de Watson e Chick aplicado a reatores de fluxo pistão

Pelo exposto no item anterior, uma das hipóteses simplificativas do modelo de Watson e Chick, é que a concentração do desinfetante seja constante. No entanto, o processo de desinfecção pelo ozônio geralmente é realizado em reatores de fluxo pistão, contendo trechos em contra corrente e trechos de reação. Então para calcular o fator CT nestes reatores é necessário conhecer o perfil de concentração em cada tipo de trecho (contra corrente e reação). Uma vez determinada a função gradiente de concentração para cada um dos trechos, esta é integrada em relação ao tempo. A soma das integrais dos dois tipos de trecho fornece o fator CT global do reator. Para determinar o perfil de concentração ao longo dos trechos (determinar a função gradiente de concentração), pode-se aplicar o modelo matemático descrito no item 2.5.5, desde que se conheçam ou se estimem as constantes desse modelo, ou seja,  $Kl$ ,  $a$ , e  $Kd$ . Além das constantes é preciso conhecer também a concentração de ozônio na fase gasosa no ponto  $h=0$  (base da coluna) e a concentração de ozônio residual na fase líquida no ponto  $h=h$  (topo da coluna), do trecho em contra corrente. Assim o fator CT é dado por:

Em que:

$GRAD_L$  (C corrente): função gradiente de concentração na fase líquida para trecho em contra corrente.

$GRAD_L$  (reação): função gradiente de concentração na fase líquida para trecho de reação, que é dada pela equação 21.

Observa-se que  $h$  corresponde a coordenada  $z$  do modelo matemático. Para integrar as funções gradientes em função do tempo, podemos escrever  $h$  da seguinte maneira:

Em que:

$Q_L$ : vazão da fase líquida ( $L^3/T$ );

$A_{base}$ : área da base da coluna ( $L^2$ );

$T$ : tempo necessário para a fase líquida percorrer determinada altura  $h$  (T).

Considerando  $Q_L$  e  $A_{base}$  constantes, teremos:

Em que:

$U_L$ : corresponde a velocidade de deslocamento da fase líquida.

Uma forma alternativa de obter o valor de CT seria medir diretamente as concentrações de ozônio residual em água ao longo dos trechos, obtendo assim uma função gradiente de concentração experimental. Considerando, no entanto, um projeto de uma nova unidade de desinfecção, a utilização do modelo é mais interessante, uma vez que as constantes  $Kl$  e “ $a$ ” são relativamente fáceis de estimar e

a constante  $K_d$ , que é função das características do efluente, pode ter seu valor medido através de técnica espectrofotométrica de simples execução. Quanto a concentração de ozônio na fase gasosa no início da coluna, esta também é facilmente medida por método titulométrico. Restaria ainda por estimar a concentração de ozônio residual no topo da coluna. Esta variável é de difícil obtenção sem a realização de experimento em escala piloto, no entanto, seu valor pode ser estimado através de dados da literatura, mesmo que esta estimativa resulte em imprecisão, o erro não é muito significativo em termos de CT. Qualquer um dos dois procedimentos descritos acima resulta em um fator CT aplicado, este fator deve ser comparado com o fator CT requerido para um determinado tipo de organismo a ser removido em uma determinada razão  $N_t/N_0$ , em que  $N_0$  representa a concentração de microrganismos inicialmente presente no efluente a ser desinfetado, e  $N_t$  a concentração de microrganismos após o tempo  $t$ .

Considerando a equação 32, com coeficiente  $n$  igual a 1, valor de  $\bar{A}$  constante e fixando-se um valor para a eficiência da desinfecção, isto é, fixando-se um valor para a relação  $(N_t/N_0)$  tem-se

A equação 36 indica que a eficiência de desinfecção é proporcional ao produto CT, independente do valor individual de  $C$  ou de  $T$ . Para os reatores de fluxo pistão, operando com trechos de contra corrente e trechos de reação, o valor de CT pode ser obtido resolvendo-se a equação 33. O procedimento experimental para avaliar a eficiência deste tipo de reator consiste, então, em se estabelecer uma relação entre o fator CT e a eficiência de remoção de um determinado microorganismo associada a cada valor de CT. Observa-se que o valor de CT é calculado a partir de um modelo matemático que engloba os fenômenos de transferência e de decaimento do ozônio, o que geralmente se constitui em uma dificuldade para o estudo da cinética de desinfecção. A relação entre o produto CT e a razão  $(N_t/N_0)$ , pode ser expressa da seguinte forma:

Plotando-se a equação 37 em um gráfico bilogarítimo, determina-se um conjunto de retas paralelas, uma para cada valor de eficiência, razão  $(N_t/N_0)$ , correlacionando o valor da concentração e do tempo de contato. Observa-se que o coeficiente angular dessas retas é igual a unidade, isto deve-se ao fato do coeficiente  $n$  na equação 32, ter sido assumido com valor 1. Observa-se que em qualquer ponto dessas retas o produto da concentração pelo tempo de contato será constante, em outras palavras, para cada relação  $(N_t/N_0)$ , existirá um único valor de CT.

### 2.6.2 O modelo de Hom

Segundo o modelo de Hom, a eficiência da inativação de microrganismos pode ser dada pela seguinte equação:

Observa-se que a equação 38 difere fundamentalmente da equação 31 pela introdução da constante  $m$ .

Experimentos comprovam que a equação 38 se ajusta melhor do que a equação 31. No entanto, segundo Facile et al. (2000), o modelo de Watson e Chick produz resultados similares ao modelo de Hom na inativação de esporos de bactérias aeróbicas por ozonização, com um coeficiente de correlação ligeiramente inferior. A modelagem da eficiência da desinfecção dos reatores de fluxo pistão com trechos em contra corrente e trechos de reação é consideravelmente complexa, pois o comportamento da função concentração de ozônio residual é diferente nos dois tipos de trecho do reator. Assim sendo, a eficiência global do reator deve ser avaliada pela soma das eficiências de cada trecho, sendo necessário para cada trecho resolver a equação diferencial associada à substituição de  $C$ , na equação 38, pela sua respectiva função concentração. Para o trecho em contra corrente esta função concentração corresponde a integral da equação 18 e para o trecho de reação tal função é dada pela integração da equação 21.

A escolha do melhor modelo, depende do desinfetante adotado e dos organismos alvos, assim se no caso dos esporos de bactérias aeróbicas inativadas por ozônio os dois modelos são praticamente equivalentes, para o caso de inativação de cistos de *Naegleria gruberi* por cloração, o modelo de Watson e Chick tende a superestimar a razão de inativação para os tempos de contato menores, e subestimar essa relação para os tempos de contato maiores. Para esta situação específica o modelo de Hom forneceu resultados melhores. (DANIEL et al., 2001).

## 2.7 FATORES INTERVENIENTES NA DESINFECÇÃO POR OZÔNIO

Os fatores que intervêm na eficiência do processo de desinfecção por ozônio estão associados à características físico-químicas do efluente, que intervêm sobre a sua concentração, especiação e grau de contato com os organismos alvo, ou às características de resistência biológica dos microrganismos ao ozônio. Pode ocorrer ainda uma combinação entre ambos os fatores.

### 2.7.1 Características físico químicas do efluente

Segundo Langlais et al. (1991) as principais características físico-químicas que influem no processo de desinfecção por ozônio são as seguintes:

- a) Temperatura: A taxa de decaimento dos microrganismos aumenta com o aumento da temperatura do líquido. De acordo com a teoria de Van't Hoff Arrhenius a temperatura determina em parte a taxa de difusão do desinfetante através das membranas do microorganismo e também sua taxa de reação com o substrato. Geralmente um acréscimo de 10 °C aumenta por um fator de 2 ou 3 à taxa de reação com o substrato. No entanto, quando ocorre um aumento de temperatura, o ozônio torna-se menos solúvel e menos



estável em água, embora a taxa de reação com o substrato orgânico dos microrganismos aumente. Segundo dados da U.S. EPA (1989), ocorre um aumento da taxa de decaimento de cistos com o aumento da temperatura. Um grande número de experimentos tem mostrado que para uma faixa de temperatura compreendida entre 0 e 30 °C o efeito da instabilidade do ozônio em água é amplamente compensado pelo aumento da sua reatividade com o substrato orgânico dos microrganismos (ROY, 1980). Ainda segundo Langlais et al. (1991): “em função desse fenômeno, a medição CT é menos precisa para o ozônio que para os outros desinfetantes, devido a sua alta volatilidade e reatividade e conseqüente dificuldade em manter-se teores residuais na fase líquida”.

- b) Turbidez: Os microrganismos, geralmente aparecem em meio aquático agregados a partículas sólidas de origem mineral ou orgânica que podem protegê-los do contato direto com o agente desinfetante. Pode ocorrer ainda que bactérias e vírus serem protegidos do desinfetante por serem ingeridos por nematóides ou outros macro invertebrados (BITTON, 1994). A turbidez, no entanto, não é um bom parâmetro para avaliar a demanda de ozônio residual necessário para a desinfecção. O efeito de inibição está mais associado à composição das partículas do que ao seu tamanho ou concentração na fase líquida. Assim partículas de natureza mineral, ou seja, de difícil oxidação, tem mostrado pouco efeito de inibição sobre a taxa de decaimento dos microorganismos, ao passo que partículas orgânicas, mesmo em baixas concentrações tem sido bem mais efetivas em reduzir esta taxa. Experimentos realizados por Foster et al. (1980) demonstraram redução na taxa de decaimento por ação do ozônio para poliovírus 1, quando estes vinham associados a coliformes fecais em uma solução que possuía apenas 5 NTU de turbidez. Em outro experimento, a taxa de decaimento do poliovírus 1 não foi significativamente afetada, por uma solução de bentonita que tinha os mesmos 5 NTU de turbidez.
- c) COT: A concentração de carbono orgânico total na fase líquida é um dos parâmetros mais importantes para a determinação da concentração de ozônio a ser aplicada, uma vez que a matéria orgânica provoca o consumo de oxidante que de outra forma estaria disponível para reagir com os microrganismos. A magnitude desse consumo é muito significativa. Por exemplo, a dose aplicada para a desinfecção em água filtrada em uma ETA convencional é cerca de duas vezes menor que a necessária para desinfetar esgotos tratados de uma ETE de lodos ativados por aeração prolongada.
- d) pH: A maioria dos dados disponíveis na literatura indicam que a eficiência da desinfecção por ozônio é pouco afetada para a faixa de pH dos efluentes domésticos (entre 6 e 8). No entanto, experiências realizadas por Facile et al. (2000) demonstram diferenças no valor de CT para esporos de bactérias aeróbicas, relacionadas à variação do pH de 6,3 para 8,2, sendo que o fator CT necessário foi menor para o pH mais baixo. Outros dados levantados por Wickramanayake et al. (1984) sugerem que a inativação de cistos de *Giardia murys*

aumenta quando o pH passa de 7 para 9. O cruzamento das informações dos dois trabalhos acima citados sugere que o efeito do pH esteja relacionado ao tipo de microrganismo alvo, e não a uma influência relacionada à especiação do ozônio em água, a qual é influenciada pelo pH.

### 2.7.2 Resistência dos microrganismos ao ozônio

A resistência dos microrganismos ao ozônio ou a qualquer agente de desinfecção é influenciada pela espécie e pela forma que os mesmos aparecem no meio. Por exemplo, formas encistadas de protozoários são bem mais resistentes que sua forma livre. Os efeitos do ozônio sobre os principais tipos de microrganismos de interesse para o processo de desinfecção de efluentes domésticos aparecem listados abaixo:

- a) Efeitos sobre Bactérias: A inativação das bactérias pode ser considerada como uma reação de oxidação de vários constituintes celulares. Esse efeito é conseguido devido ao alto potencial de oxidação do ozônio e de seus produtos de degradação em água (radicais livres de oxigênio e íons  $\text{OH}^-$ ). O primeiro alvo da oxidação certamente é a membrana celular, no entanto, existem experiências que evidenciam a ação do ozônio sobre a atividade enzimática de bactérias. Segundo Langlais et al. (1991), resultados obtidos por Vrochinski (1963) indicam a perda da capacidade de metabolizar açúcar devido a ozonização. A morte das bactérias ocorre devido as mudanças de permeabilidade da membrana celular seguida de lise da célula, embora a lise celular não possa ser considerada como o mecanismo primário da inativação. A oxidação e a inativação pelo ozônio são muito rápidas, além de serem inespecíficas em relação aos constituintes celulares, existindo dados que evidenciam a ação do ozônio sobre as bases púricas e pirimídicas dos ácidos nucleicos de *E coli* (PRAT et al., 1968).
- b) Efeitos sobre Vírus: Os vírus patogênicos, geralmente possuem um tempo de permanência bem maior que as bactérias no meio ambiente. Em alguns casos esta sobrevivência pode passar de 48 horas. (LIMA, 1996). Além disso, existem muitas doenças virais de transmissão hídrica. É bem reportada na literatura a ação de destruição do ozônio sobre as proteínas que compõem o capsídeo dos vírus; uma vez que as proteínas do capsídeo são as responsáveis pela fixação do vírus na célula hospedeira, a capacidade infectiva do vírus fica comprometida. Altas concentrações de ozônio podem destruir completamente o capsídeo.
- c) Efeitos sobre Giardia: Este protozoário é encontrado no meio ambiente exclusivamente sob a forma de cistos, sendo bem documentada a ocorrência de infecções provocadas por esse microrganismo que tiveram origem hídrica. Estes cistos são altamente resistentes no meio ambiente permanecendo viáveis por até três semanas a temperatura de 5 °C (WICKRAMANYAQUE, 1985). O maior valor de CT, reportado na literatura foi para os

cistos de *Giardia muris*, tendo o valor de 1,94 mg min/L em pH 7 e a temperatura de 5 °C.

- d) Efeitos sobre *Cryptosporidium*: *Cryptosporidium* é um parasita que infecta diversos hospedeiros animais, incluindo o homem. No homem a *Cryptosporidiose* é uma infecção que dura em torno de quatro semanas, sendo auto limitada. No entanto, em hospedeiros imuno comprometidos, especialmente aqueles com a síndrome da imunodeficiência adquirida (AIDS), a infecção produz severa e prolongada diarreia, para a qual não existe tratamento quimioterápico adequado, e que portanto contribui para a mortalidade. O pequeno tamanho destes cistos, em torno de 5 µm, aliada a sua alta resistência aos agentes desinfetantes constitui um complicador para sua eliminação em estações de tratamento de água e esgoto. Estudos realizados por Langlais (1990), resultaram em valores de CT de 4,4 mg min/L para eliminação de uma concentração inicial de 10<sup>4</sup> oocistos de *Cryptosporidium* por litro a pH 7 e a temperatura de 20 °C.
- e) Efeitos sobre Amebas: Amebas são protozoários que se apresentam no meio ambiente sob a forma de cistos, uma vez que a forma de trofozoíde geralmente é usada para reprodução dentro do hospedeiro, além de ser frágil demais para sobreviver no meio ambiente. No entanto, alguns gêneros de Amebas, como *Naegleria* e *Acanthamoeba*, podem existir no meio sob a forma de cistos e também sob a forma de trofozoídes. O interesse especial quanto a esses dois gêneros prende-se ao fato que muitos de seus membros são parasitas humanos. Observações microscópicas demonstram que as formas trofozoídes de *Naegleria* e *Acanthamoeba* são facilmente destruídos por ação do ozônio devido ao rompimento da membrana celular. Um residual de ozônio na fase líquida de 0,2mg/l mantido durante 30 segundos foi suficiente para reduzir a população de trofozoídes ativos em até 4 unidades logarítmicas (PERRINE, 1984). Quanto às formas encistadas, a literatura menciona valores de CT variando entre 0,7 (PERRINE and LANGLAIS, 1989) e 2,12mg min/L (WICKRAMANYAQUE et al., 1984) dependendo da temperatura e pH do meio. Para efeitos comparativos entre o ozônio e o dióxido de cloro seus respectivos valores de fator CT para eliminação de 99% de vários tipos de microrganismo, a 5 °C com pH compreendido entre 6 e 7 aparecem listados na tabela abaixo:

**Tabela 3: Valores de CT para ClO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> a 5 °C, pH 6 - 7**

Microorganismo	ClO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
E coli	0,4 - 0,75	0,002
Polio 1	0,2 - 6,7	0,1 - 0,2
Rota vírus	0,2 - 2,1	0,006 - 0,06
Cistos de <i>G lamblia</i>	-	0,5 - 0,6
Cistos de <i>G muris</i>	7,2 - 18,5	1,8 - 2
<i>N.gruberi</i> (NEG)	15,47*	4,23**

Fonte: Hoff (1987), \* Chen.(1985), \*\* Wickramanayake et al., 1984

**OBS:** O fator CT é muito influenciado pela temperatura, assim, por exemplo, o valor de CT para *N. gruberi* (NEG) a 25 °C é de apenas 1,29, em vez de 4,23 da tabela acima.

## 2.8 DIMENSIONAMENTO DOS SISTEMAS DE OZONIZAÇÃO

O dimensionamento das unidades de contato dos sistemas de ozonização está mais baseado em critérios empíricos do que racionais. Entretanto, pela conceituação teórica até aqui apresentada, uma aproximação mais racional para o dimensionamento dos reatores de contato de fluxo pistão, poderia seguir aproximadamente os seguintes passos:

- 1) Determinar Q do efluente.
- 2) Calcular a concentração de O<sub>3</sub> no gás de alimentação (ver análise econômica).
- 3) Calcular a vazão de gás para atingir determinada concentração de O<sub>3</sub> aplicada na fase líquida (ver análise econômica).
- 4) Para a vazão de gás determinada no item anterior calcular a velocidade do gás, a velocidade da fase líquida, estimar K<sub>l</sub> e a e medir ou estimar K<sub>d</sub>.
- 5) Aplicar o modelo para gerar os perfis de concentração em cada tipo de trecho.
- 6) Calcular o fator CT de cada trecho através da integração dos perfis gerados no tempo. A soma dos fatores CT por trecho fornece o fator CT total do reator.
- 7) Fixar a taxa de eliminação desejada de um organismo alvo, sob as condições de temperatura e pH na fase líquida.
- 8) Levantar na literatura o fator CT necessário para a eliminação do organismo alvo, sob as condições de temperatura e pH da fase líquida, este valor de CT é denominado CT requerido.
- 9) Caso o CT requerido seja maior que o CT total do reator, é preciso aumentar a vazão de gás, aumentando assim a concentração de O<sub>3</sub> aplicada na fase líquida. Feito isso, retorna-se ao passo 3, e reinicia-se o processo até o fator CT total do reator atinja no mínimo o mesmo valor do CT requerido.

Em termos de otimização do sistema o que se busca, em resumo, é uma eficiente transferência de ozônio para a fase líquida, atingindo desse modo altos valores de CT com o menor consumo possível de oxigênio. Este objetivo pode ser atingido otimizando as variáveis manipuláveis do processo, a saber: o rendimento em massa do gerador de ozônio e a dinâmica das fases líquidas e gasosas envolvidas na transferência. Um rendimento alto do gerador de ozônio significa uma pressão parcial maior de ozônio no gás de alimentação, o que otimiza a transferência, além de que haverá um menor consumo de oxigênio. Os melhores geradores comerciais possuem um

rendimento de conversão  $O_2/O_3$  em torno de 10% em massa, o que os torna preferíveis em relação a geradores de menor rendimento, quando se considera além dos custos de aquisição, o custo operacional do sistema. A dinâmica das fases líquidas e gasosas é um processo de difícil otimização, dada a complexidade dos fenômenos envolvidos, demonstrada pelo modelo do item 2.5.5, e também devido a grande variabilidade das características físico-químicas dos efluentes. Dados experimentais obtidos por Le Sauze et al. (1993) indicam que a altura ótima dos reatores de fluxo pistão estaria em torno de 3 metros, operando-se com um diâmetro de bolhas em torno de 2 mm. No entanto, estes dados foram obtidos com água, que possui um coeficiente de decaimento bem menor do que o esgoto doméstico tratado.

## 2.9 PROPRIEDADES QUÍMICAS

### 2.9.1 Propriedades físico químicas e reatividade com a matéria orgânica e inorgânica

O ozônio é um gás incolor, que apresenta um potencial de oxiredução da ordem de + 2,07 V, somente inferior ao do flúor. A solubilidade do ozônio em água é de 570 mg/l a 20 °C e 1 atm de pressão, ou seja, doze vezes inferior a do cloro nas mesmas condições. Na água o ozônio reage segundo a seguinte sequência de reações:

As reações químicas de oxidação de substratos orgânicos pelo ozônio seguem dois mecanismos de reações: 1) reação direta do próprio ozônio; 2) reação indireta envolvendo os radicais produtos da decomposição do  $O_3$ . Contudo, a cinética de reação em cada caso difere pela diversidade de produtos da oxidação, sendo que o mecanismo de reação predominante dependerá sobretudo das características do efluente.

Segundo Dias (2001):

O mecanismo de oxidação direta envolve reações seletivas e relativamente lentas (podendo levar vários minutos), quando comparado ao mecanismo indireto. Portanto, na ausência da decomposição do  $O_3$ , a sua concentração pode permanecer constante em pequenos intervalos de tempo (medido em minutos).

O segundo mecanismo é através da oxidação de compostos pelos produtos da decomposição do ozônio, principalmente devido aos radicais hidroxil (OH). Esse radical é altamente reativo e tem meia-vida de apenas alguns microssegundos na água. Nesse caso, a decomposição do  $O_3$  se processa por meio de reações radicalares, divididas basicamente em três fases distintas: iniciação, propagação ou promoção e inibição.

A iniciação é o passo determinante da velocidade de decomposição do ozônio. Este estágio envolve reação entre o ozônio e um iniciador para formar um íon radical superóxido ( $O_2^-$ ). O íon  $O_2^-$  reage então com o ozônio, causando nova decomposição. Uma variedade de agentes como íons de hidroxila ( $OH^-$ ), radiação ultravioleta e substâncias húmicas, dentre outros, podem atuar como iniciadores.

Na segunda etapa, promoção, substâncias promovem a regeneração dos íons de  $O_2^-$  a partir do radical livre hidroxil (OH), subproduto formado durante a decomposição do ozônio. Portanto, a decomposição do ozônio continuará a acontecer desde que haja concentração suficiente de promotores na solução. Quando os radicais livres hidroxil são consumidos sem que haja

regeneração do  $O_2^-$ , inicia-se a terceira etapa, a inibição.

Substâncias como os íons carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) e bicarbonato ( $HCO_3^-$ ) presentes no esgoto, inibem a decomposição do ozônio, e em altas concentrações podem inibir totalmente as reações em cadeia dos radicais livres, prevalecendo a forma molecular (reduzindo a taxa de decomposição do  $O_3$ ).

A decomposição do ozônio é influenciada pelo pH, temperatura, radiação UV, concentração de  $O_3$  e presença de inibidores como carbonato e bicarbonato.

A predominância de um caminho de reação dependerá das características do esgoto. Alta concentração de substâncias iniciadoras provocará a reação pela rota dos radicais livres, levando ao rápido consumo de ozônio. Alta concentração de espécies inibidoras promoverá a reação pela rota direta.

A Figura 6 resume os caminhos de reação.

Fonte: Adaptado de U.S.EPA (1999b), *apud* Dias, 2001.

#### **Figura 6: Reações de oxidação dos compostos (substratos) durante a ozonização**

Pelas exposto acima verifica-se que o processo de oxidação da matéria orgânica pelo ozônio pode ocorrer tanto pela ação da sua forma molecular, como devido aos radicais formados durante a sua decomposição em água. Segundo Grassi; Jardim (1993)

A matéria orgânica natural, ou seja, substâncias húmicas, reagem com o ozônio por três mecanismos de reação: através das duplas ligações carbono – carbono, dos anéis aromáticos ativados, ou ainda dos sítios contendo metais complexados. Além disso, as substâncias húmicas podem atuar como iniciadores na geração de radicais intermediários que participam de uma grande variedade de reações de oxidação não seletivas. O resultado seria a formação de subprodutos diferentes daqueles esperados pela reação de ataque direto do ozônio. Estes subprodutos podem ser formados principalmente em função das reações envolvendo o radical hidroxila e podem incluir hidroxilação de anéis benzeno, que normalmente não se mostram reativos frente ao ozônio. Desta forma, tais anéis, tornam-se mais suscetíveis a outras interações, ocorrendo a clivagem dos mesmos, formando assim ácidos e aldeídos. Finalmente levando-se em consideração uma relação  $O_3/COT$ , (carbono orgânico total), menor ou próxima a 1mg  $O_3$  por mg COT, a oxidação das substâncias húmicas muitas vezes não ocorre em extensões que atinjam a ruptura dos anéis. Como consequência acredita-se que o material húmico ionizado possa gerar substâncias mais hidroxiladas que as iniciais, mais polares e de menor peso molecular, mas ainda assim com estrutura macromolecular.

Alguns autores têm notado basicamente três classes de compostos que se formam durante a ozonização de águas naturais e que apresentam potencial de risco a saúde e ao meio ambiente: os peróxidos orgânicos, os aldeídos e as cetonas. Embora estes compostos sejam instáveis em água, podem permanecer algum tempo, conforme a natureza das substâncias orgânicas presentes.

Devido ao fato de os íons carbonato e bicarbonato atuarem como sequestradores de radicais, a alcalinidade da água ou efluente influi na forma de reação do ozônio, sendo que quanto maior a

alcalinidade maior será a indução da reação pela ação da forma molecular do ozônio. Reckhow (1986) demonstrou que pequenas quantidades de bicarbonato aumentavam significativamente a destruição de precursores de haletos orgânicos (THM, por exemplo), uma vez que estabilizavam o ozônio molecular, este por sua vez possui uma ação seletiva sobre a matéria húmica, ao invés do ataque não seletivo do radical oxidrila.

Em águas contendo brometo, o ozônio pode oxidar esta espécie para formar ácido hipobromoso e bromato. Quando ocorre excesso de ozônio o bromato é o principal produto, quando o ozônio não é aplicado em excesso o ácido hipobromoso é o principal produto, este ácido pode combinar-se com a matéria orgânica para produzir espécies orgânicas halogenadas de maneira similar ao cloro. Embora a formação de espécies bromadas durante a ozonização tenha sido verificada, as razões entre ozônio/brometo e brometo/COT que favorecem a formação de tais espécies permanecem desconhecidas (GRASSI & JARDIM, 1993).

Chiang (1999) mostrou que utilizando-se a ozonização antes da cloração, se diminui o potencial de formação dos trihalometanos e dos ácidos haloacéticos. Em compensação aldeídos tem sido identificados, e sua produção cresce com o aumento da dosagem de ozônio utilizada até um certo limite de 0,2 a 1,1 mg O<sub>3</sub>/mg COT, para doses maiores do que 1,8 mg O<sub>3</sub>/mg COT tem-se observado um decréscimo na produção de aldeídos.

## 2.10 PRINCÍPIOS DE TOXICOLOGIA APLICADOS A DESINFECÇÃO

Os processos de desinfecção de esgotos sanitários fatalmente acabam por introduzir nos ecossistemas aquáticos subprodutos potencialmente danosos a bióta. Este fato é especialmente válido para os processos que empregam agentes oxidantes, como o cloro, o dióxido de cloro e o ozônio. A presença dessas substâncias, representa sempre um risco aos seres vivos, não existindo praticamente o que poderia se chamar de “risco zero”, ou seja, 100% de segurança quando ocorre exposição a essas substâncias. O risco que um agente químico impõem ao ambiente aquático é avaliado através do julgamento científico da probabilidade dos danos que suas concentrações ambientais, conhecidas ou estimadas, podem causar. Nessa perspectiva, o conceito de segurança passa a ser entendido como o julgamento ponderado da aceitabilidade do risco, ou seja, o agente químico será considerado seguro se seus riscos forem julgados como aceitáveis (CAIRNS and DICKSON, 1980). No entanto a avaliação desse risco através do conhecimento das concentrações dos subprodutos potencialmente tóxicos da desinfecção é uma tarefa complexa, devido ao grande número de variáveis envolvidas. Em outras palavras, o efluente é uma mistura muito complexa de componentes, e sendo assim fica difícil avaliar todas as relações entre a aplicação do desinfetante e a geração de subprodutos específicos para cada componente da mistura. Além disso, existem outras dificuldades: o comportamento físico-químico dos componentes em uma mistura complexa é geralmente diferente do comportamento do componente quando separado da mistura, dificultando a avaliação de fenômenos de antagonismo e sinergismo tóxico.

entre os componentes da mistura. Esta dificuldade é especialmente válida para o caso do ozônio, onde a formação de subprodutos é fortemente influenciada pela composição do efluente. Em relação ao ozônio existe ainda uma grande complexidade analítica para a determinação de subprodutos, uma vez que os mesmos tem suas concentrações determinadas por técnicas de cromatografia gasosa associada a espectrofotometria de massa.

De uma maneira geral duas abordagens podem ser empregadas na avaliação do risco ao meio ambiente devido à presença de agentes tóxicos presentes em efluentes líquidos: controle através do conhecimento das concentrações de agentes tóxicos e controle do efluente como um todo (CETESB, 1992). O controle através da determinação das concentrações dos subprodutos, para o caso do ozônio implica em todas as dificuldades citadas acima. O controle do efluente como um todo está baseado no conhecimento das concentrações ambientais do efluente, ou seja, de uma mistura complexa de componentes, e da toxicidade dessa mistura. Toxicidade entendida como uma propriedade inerente ao agente químico que produz efeitos danosos a um organismo quando este é exposto durante um certo tempo a determinadas concentrações (CAIRNS and DICKSON, 1980). Segundo essa abordagem a enorme gama de fatores e interações em misturas complexas pode ser reduzida a uma única variável, ou seja, a toxicidade da mistura. Caso sejam conhecidas a toxicidade e as concentrações ambientais da mistura, isto é do efluente, pode-se realizar uma avaliação do risco que o lançamento do efluente representa para a biota aquática. No entanto, essa abordagem também apresenta algumas limitações, a saber: não é possível determinar a causa específica da toxicidade, o resultado é específico para uma dada situação e existem algumas dificuldades inerentes ao método de determinação da variável toxicidade.

### **2.10.1 Testes de toxicidade**

Os testes de toxicidade consistem basicamente na exposição de organismos representativos, sob o ponto de vista ecológico, a concentrações conhecidas do agente tóxico por um período de tempo determinado. A magnitude da resposta desses organismos ao agente é avaliada através de algum efeito sobre os organismos, que tenha também significado ecológico. Neste sentido, efeitos sobre funções biológicas fundamentais como reprodução, crescimento, mutagenicidade e morte, afetam diretamente as características das diversas comunidades aquáticas em suas inter-relações recíprocas, e entre elas e o meio ambiente. (CETESB, 1992).

Considerando que a toxicidade é uma variável dependente da concentração do agente tóxico e do tempo de exposição dos organismos a esse agente, existem basicamente três níveis de mensuração desta variável, a saber:

- a) Toxicidade aguda: Toxicidade aguda é a manifestação de um efeito em um curto espaço de



tempo após administração de uma dose única de uma substância. Em geral, é o primeiro estudo realizado sobre uma substância quando não se tem nenhuma noção ou somente noções teóricas, muito restritas, sobre a substância a ser estudada. O ensaio de toxicidade aguda permite estabelecer uma relação entre a dose administrada e a intensidade de efeitos adversos observados, calcular uma dose ou uma concentração letal (DL 50 ou CL 50) que é a expressão matemática da dose ou da concentração da substância que provoca a morte a 50% da população exposta.

O produto a ser testado é administrado a diferentes doses (ou concentrações) em diversos grupos de reativos biológicos (animal, vegetal, etc.), à razão de uma dose (ou concentração) por grupo.

O valor da DL50 ou a CL50 será determinado com seu intervalo de confiança e precisando -se o método de cálculo utilizado.

Esses resultados fornecem somente uma estimativa da toxicidade aguda global da substância e não pré-julgam de forma nenhuma os resultados de toxicidade subaguda e crônica. (MATIAS, 2002)

- b) Toxicidade subaguda: Por definição a toxicidade subaguda é a manifestação de um efeito resultante de administrações repetidas de uma substância durante um período de 14 dias à 3 meses. Sua determinação deve ser realizada após obtenção de resultados de toxicidade aguda. Este tipo de ensaio fornece informações sobre os efeitos tóxicos potenciais após exposições repetidas durante um período de tempo limitado; informações sobre os órgãos alvo, evidência de efeitos reversíveis e irreversíveis, a existência ou não de fenômenos cumulativos, efeitos retardados e uma base de dados para a escolha das doses (concentrações) para o estudo de longo termo.

Os testes de toxicidade subaguda são realizados pela administração quotidiana da substância a ser testada a diferentes doses (concentrações) em diversos grupos de reativos biológicos, à razão de um valor de dose por grupo, durante um período de 14, 28 ou 90 dias segundo os objetivos do ensaio. Durante o período de administração serão observados os indivíduos de maneira registrar todas manifestações eventuais de toxicidade, através de: observações minuciosas do comportamento e medidas de valores quantificáveis, tais como: crescimento, consumo de alimento e exames hematológicos, bioquímicos ou funcionais adaptados.

Os animais mortos durante o estudo e os sobreviventes sacrificados ao fim do ensaio são todos autopsiados. Os órgãos são retirados e analisados utilizando técnicas apropriadas de histopatologia.

O estudo de toxicidade subaguda deve permitir estabelecer uma relação entre as doses (concentrações) administradas e os efeitos observados e conduzir a uma estimativa de um nível sem efeitos.

- c) Toxicidade Crônica: O objetivo de um estudo de toxicidade crônica é de caracterizar o perfil toxicológico de uma substância em uma espécie, após uma exposição repetida e prolongada acima de 90 dias. Nas condições deste ensaio, devem se manifestar os efeitos que necessitam um longo período de latência ou que são cumulativos.

A metodologia proposta deve permitir a detecção da toxicidade geral compreendendo em particular os efeitos sobre as principais funções fisiológicas, os efeitos bioquímicos e hematológicos, assim como os efeitos anatomopatológicos.

Os resultados obtidos deverão permitir avaliar: a latência de aparecimento dos efeitos em função da dose ou da concentração, a natureza dos efeitos (função, órgãos atingidos, etc), uma dose sem efeitos tóxicos e uma dose mínima com efeitos tóxicos, a possibilidade de reversibilidade dos efeitos, a relação entre a quantidade do tóxico no sangue e nos tecidos.

A substância é administrada durante um longo período a doses (concentrações) compatíveis com a sobrevivência dos elementos teste.

A duração do ensaio pode ser muito variável, de seis meses a muitos anos. Em geral os estudos são realizados em 2 anos. Por causa da duração do experimento e os sacrifícios intermediários necessários para alguns estudos, o número de elementos testados deve ser mais importante que nos casos de estudos de toxicidade aguda e subaguda. A escolha das doses (concentrações) ocorre em função dos resultados obtidos nos ensaios de toxicidade aguda e subaguda.

Como para o estudo de toxicidade subaguda, os reagentes biológicos são observados regularmente de maneira a detectar todas manifestações tóxicas. Mas a diferença entre toxicidade subaguda e toxicidade crônica esta no fato que a toxicidade crônica deve permitir revelar com maior probabilidade efeitos cumulativos ou a somatização do mesmos.

Exames clínicos, bioquímicos, hematológicos são efetuados a intervalos regulares. Às vezes uma parte dos elementos é sacrificada durante o estudo afim de observar a aparição e evolução de lesões anatomo-histopatológica. O conjunto desses exames permite o acompanhamento do desenvolvimento e evolução dos efeitos tóxicos durante o tempo de vida.

Os testes estatísticos apropriados são aplicados sistematicamente aos resultados. Esses testes devem ser interpretados com prudência e espírito crítico..

## **2.10.2 Testes de toxicidade de curta duração aplicados a desinfecção por ozônio**

### **2.10.2.1 Concentração letal a 50% da população (CL50)**

A determinação da concentração letal a 50% da população, geralmente é realizada com microcrustáceos, *Daphnia magna* ou *Daphnia similis* e peixes. Esses organismos são representativos do ambiente que entrará em contato com os subprodutos da desinfecção, sendo assim, o que se está avaliando, na realidade, é a ação destes subprodutos e não do ozônio diretamente. O teste consiste em expor os organismos alvos a várias concentrações do efluente desinfetado por um tempo determinado, geralmente variável entre 24 e 96 horas. Estas diferentes concentrações são obtidas por diluição do efluente em água preparada em laboratório, cuja composição e características físico químicas estão fixadas em norma. É necessário determinar a faixa de concentração para a determinação da CL 50. Este

estudo preliminar geralmente é feito com diluições que tem entre 100% (efluente puro) e 10% (90% de água reconstituída). A partir desse estudo preliminar a faixa de variação das concentrações é reduzida. Considerando esse novo intervalo de concentrações são realizados repetidos ensaios para a determinação estatística, geralmente com 95% de confiança, de qual a concentração provoca a morte de 50% da população.

A maioria dos resultados dos testes de toxicidade aguda realizados com peixes relaciona a CL50 com a concentração residual de ozônio na água. Esses resultados indicam grande variabilidade de sensibilidade ao ozônio entre as espécies, sendo obtidos valores de CL50 de 0,0093 mg/L de ozônio residual para 96 horas de exposição, tendo como organismo teste *Salmo gairdneri* (truta arco-íris) (WEDEMEYER, 1979) e de 0,06mg/L para *Lepomis macrochirus* em 24 horas de exposição (PALLER, 1979). Considerando o processo de desinfecção de efluentes sanitários por ozonização observa-se que a concentração de ozônio residual atinge valor nulo em poucos minutos, e portanto se houver toxicidade a organismos aquáticos, esta está associada aos subprodutos da desinfecção e não ao ozônio propriamente dito.

#### **2.10.2.2 Formação de micronúcleos**

Nos últimos anos, numerosos estudos têm mostrado que os contaminantes químicos dispostos no ambiente, quando ingeridos por algumas espécies de organismos, ligam-se ao DNA, podendo resultar em processos de mutagênese, teratogênese e carcinogênese (KURELEC, 1993).

Os compostos que atuam direta ou indiretamente sobre o DNA, produzindo efeitos detectáveis à concentrações subletais, são chamados de genotóxicos. Os agentes genotóxicos danificam o DNA, aumentando a taxa de mutação que ocorre espontaneamente em células de organismos vivos. Mudanças no DNA, induzidas por substâncias genotóxicas, podem ocorrer em células somáticas e/ou germinativas. Tanto nas células somáticas como nas células germinativas, os genotóxicos podem levar a indução, promoção e progressão do câncer e, eventualmente, a morte da célula.

Alguns autores afirmam que em animais aquáticos o efeito dos genotóxicos podem ser evidenciados sob a forma de modificações genéticas como troca de cromátides irmãs, aberrações cromossômicas e/ou formação de micronúcleos.

O estudo do micronúcleo constitui-se em um dos métodos de medidas de danos cromossômicos espontâneos ou induzidos, ou ainda erros de segregação, uma vez que o micronúcleo resulta da produção de fragmentos acêntricos, ou de cromossomos inteiros que se atrasam em relação aos demais em sua migração para os pólos da célula em anáfase. Quando a célula entra em telófase, tanto os fragmentos acêntricos como os cromossomos inteiros perdidos por problemas no fuso mitótico, são incluídos nas células filhas, podendo se fundir com o núcleo principal ou formar um ou mais núcleos secundários, os micronúcleos.

A presença de micronúcleos pode ser considerada como uma indicação de ocorrência prévia de

aberrações cromossômicas estruturais ou numéricas em algum momento do ciclo de vida das células (CARRANO and NATARAJAN, 1988).

Os micronúcleos são facilmente detectados em células interfásicas como corpúsculo intracitoplasmáticos livres. Estes corpúsculos são pequenos, arredondados a ovais, encontrados no citoplasma normalmente ao lado do núcleo principal. A sua semelhança com o núcleo principal em forma, textura, coloração e conteúdo de DNA é o que facilita sua detecção. A figura 7 abaixo mostra a formação de micronúcleos em células de peixe, que aparecem aqui como pequenos corpúsculos de coloração mais intensa fora do núcleo celular (corado em vermelho)

Fonte: Este trabalho

**Figura 7: Micronúcleos em hematócitos de *Geophagus brasiliensis***

Fonte: Este trabalho

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida junto a Estação de Tratamento de Esgotos Insular da CASAN (Companhia Catarinense de Águas e Saneamento) – Florianópolis, SC. A avaliação da capacidade da desinfecção foi verificada através do monitoramento físico-químico e biológico do efluente antes e após a desinfecção por ozônio. Os testes de toxicidade foram realizados pelo Laboratório de Toxicologia do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (LABTOX/ENS/UFSC). Os testes para a detecção de cistos de *Giardia sp* e oocistos de *Cryptosporidium sp* foram realizados pelo Laboratório de Virologia Aplicada do Departamento de Microbiologia e Parasitologia da Universidade Federal de Santa Catarina

#### 3.1 GERAÇÃO DE OZÔNIO E DISPOSITIVOS DE TRANSFERÊNCIA

O gerador de ozônio operou com oxigênio a 95% de pureza, sendo a determinação de sua capacidade de produção avaliada através da titulação com uma solução de iodeto de potássio. A eficiência de transferência foi determinada pela diferença entre a concentração de ozônio no gás gerado pelo ozonizador (*feed*-gás) e a concentração de ozônio no gás excedente que saía da coluna (*off*-gás), conforme a equação 39

(39)

Os ensaios de desinfecção foram realizados por processos contínuos e descontínuos (batelada). No processo em descontínuo, o reator era formado por uma coluna de acrílico com 1,80m de altura útil e 0,06m de diâmetro interno. A alimentação do sistema ocorreu através da adição de efluente por bombeamento, sendo o ozônio introduzido na base da coluna através de um difusor poroso capaz de gerar bolhas com diâmetro médio de 2 mm. O efluente era recirculado em contra corrente à direção do fluxo do gás, conforme a figura 8. A variação da dosagem de ozônio foi realizada através da variação do tempo de detenção no sistema acima descrito. A concentração de ozônio transferida foi determinada conforme a equação 40

(40)

Em que:

$E$  = eficiência de transferência (decimal)

$[O_3]_{feed}$  gás = concentração de ozônio gerado pelo ozonizador (mg/L)

$Q_g$  = vazão de gás (L/h)

$t$  = tempo de contato nas colunas (min).

$V_{ef}$  = volume de efluente nas colunas (L).

**Figura 8: Esquema do sistema de ozonização em batelada**

Fonte: este trabalho

No processo em contínuo de contato rápido, o ozônio foi introduzido na parte superior de um cilindro de aproximadamente 2cm de diâmetro e 20cm de comprimento, contendo em seu interior módulos de colmeias metálicas dispostas transversalmente umas as outras (misturador estático). O líquido tem fluxo descendente o que provoca a sucção do gás para seu interior (efeito Venturi). As colmeias provocam turbulência necessária para uma boa transferência do ozônio para a fase líquida, conforme a figura 9. A concentração de ozônio transferida foi determinada conforme a equação 41.

Em que:

$E$  = eficiência de transferência (decimal);

$[O_3]_{feed}$  gás = concentração de ozônio gerada pelo ozonizador (mg/L);

$Q_g$  = vazão do gás ozônio (L/h).

$Q_{ef}$  = vazão de efluente (L/h).

**Figura 9: Esquema do sistema de ozonização em contínuo de contato rápido**

Fonte: Hassemer 2000

Para avaliar a influência do fator CT, sobre os cistos de *Giardia sp* e *Cryptosporidium sp*, foram realizados ensaios em contínuo em um reator de duas colunas. As colunas possuíam 100 mm de diâmetro interno e uma altura útil de 1,53 metros. Uma das colunas possuía em sua base um difusor de ozônio (coluna A), na coluna seguinte (coluna B) não era injetado ozônio, sendo a função desta última coluna aumentar o fator CT global do reator. Cada uma das colunas possuía quatro pontos de

amostragem para medição de ozônio residual em fase líquida. Uma vez determinada a concentração de ozônio residual de ozônio em cada ponto de amostragem, e conhecendo-se a distância entre os pontos e a velocidade de escoamento da fase líquida, era possível associar a cada ponto de amostragem um valor de tempo e uma concentração, acumulando os tempos de detenção hidráulica dos pontos de amostragem e medindo-se a concentração de ozônio residual na fase líquida ponto a ponto é possível traçar uma curva concentração x tempo. A área geométrica sob a curva corresponde ao fator CT do reator. A tabela 4 fornece o a distância entre cada ponto de amostragem a partir do topo da coluna A (coluna com injeção de ozônio em contra corrente)

**Tabela 4: Localização dos pontos de amostragem em relação a ao topo da coluna A**

Pontos	A4	A3	A2	A1	A0	B4	B3	B2	B1	B0	SAÍDA
Dist (cm)	0	26	61	98	131	136	179	214	249	289	309

No topo das duas colunas o ozônio residual em fase gasosa poderia ser dirigido para a atmosfera ou ser desviado para a medição em iodeto de potássio. O cálculo da concentração de ozônio aplicado e da eficiência de transferência é feito da mesma maneira que para o reator de contato rápido. A figura 10, mostra esquematicamente o funcionamento do reator de duas colunas.

**Figura 10: Esquema Reator de Duas Colunas**

Fonte este trabalho

### 3.2 TIPOS DE EFLUENTES TESTADOS E ENSAIOS REALIZADOS

Foram testados efluentes provenientes de dois sistemas de tratamento: um sistema de lodos ativados por aeração prolongada com tempo de detenção celular de 26 dias e um reator UASB funcionado precariamente (apresentando arraste de lodo). Como parâmetro de controle da qualidade desses efluentes foram adotados a DQO, SST, pH, temperatura, turbidez e NMP/100ml de *E. coli*. Os ensaios realizados para cada sistema foram os seguintes:

Para o sistema de Lodos Ativados:

- Determinação da dosagem segura para a desinfecção de *E. coli* através de oito testes para cada uma das quatro concentrações testadas (3, 5, 6 e 9 mg O<sub>3</sub>/L), sendo estes testes feitos em batelada;
- Aplicação da dosagem segura de desinfecção para *E. coli*, anteriormente determinada no sistema em batelada, para o sistema em contínuo de contato rápido. Os testes em contínuo foram realizados com uma vazão de efluente de 256,8 L/h e uma vazão de gás de 40 L/h (relação vazão gás-Q<sub>g</sub>/vazão líquido-Q<sub>L</sub> de 0,156). Segundo Laplanche (apud HASSEMER, 2000) para se obter bons resultados na transferência do ozônio para o meio líquido deve-se observar a relação  $Q_g/Q_L \leq 0,15$ .

- Teste de toxicidade aguda em *Daphnia magna* com o efluente recebendo uma dosagem de 4,1 mgO<sub>3</sub>/L em batelada, e teste de formação de micronúcleos em eritrócitos de peixes da espécie *Geofagus brasiliensis* e *Oreochromis niloticus* onde foram analisados cinco peixes em três grupos de aquários. O primeiro grupo continha água reconstituída em laboratório, sendo portanto o controle; o segundo continha o efluente tratado por lodo ativado sem sofrer ozonização e o terceiro continha efluente tratado e ozonizado (4,1mgO<sub>3</sub>/L). Os resultados foram obtidos após 24 e 48 horas de exposição; sendo realizados dois ensaios para a espécie *Geofagus brasiliensis* e um ensaio para a espécie *Oreochromis niloticus*;
- Teste da dosagem de ozônio para a destruição de ovos de helmintos das espécies *Ascaris lumbricoides* e *Trichuris trichiura*, sendo estes ensaios realizados em batelada, com amostras obtidas por diluição do lodo da ETE no efluente tratado. O método adotado para a contagem de ovos de helmintos foi a sedimentação-centrifugação e para a determinação de sua viabilidade foi utilizado o método do corante biológico;
- Melhor dosagem para remoção de protozoários (*Giardia* sp e *Cryptosporidium* sp), sendo estes ensaios realizados em contínuo. Metodologia utilizada: concentração com CaCO<sub>3</sub>/IMS/IFA. Nestes ensaios foram determinados os fatores CT, associados a respectiva remoção de cistos e oocistos destes protozoários.

Para o efluente do reator UASB:

- Determinação da dosagem segura de ozônio para a desinfecção de *E. coli* através de seis ensaios para cada uma das concentrações testadas (12, 15, 20 e 25 mgO<sub>3</sub>/L), em batelada;
- Verificação da dosagem de ozônio para remoção de ovos de helmintos, em batelada.

### 3.3 MÉTODOS ESPECÍFICOS

- a) A determinação da concentração de ozônio em fase gasosa foi feita segundo o método do iodeto de potássio.
- b) A determinação de ozônio residual em água foi feita pelo método colorimétrico do índigo, com posterior leitura em espectrofotômetro Hach 2010, Standart Method n<sup>o</sup>.4500 -O<sub>3</sub>. A determinação foi feita da seguinte maneira: A torneira do ponto de amostragem era aberta, sendo a amostra coletada em um becker, imediatamente uma ampola de reagente com ponteira capilar era quebrada dentro do becker. O efluente ozonizado fluía para dentro da ampola com reagente. A ampola era então enxugada e conduzida a leitura no espectrofotômetro, determinado assim o zero. Em seguida era introduzida no aparelho uma segunda ampola contendo efluente não ozonizado. A leitura realizada pelo espectrofotômetro para esta segunda ampola correspondia então a concentração de ozônio residual



na primeira ampola, uma vez que o ozônio presente na primeira ampola provocava a perda de cor do reagente de índigo. A diferença de absorvância entre a primeira e a segunda ampola correlaciona-se com a concentração de ozônio residual presente somente na primeira ampola.

- c) Os testes de toxicidade aguda com *Daphnia Magna* foram realizados conforme a norma da DIN n<sup>o</sup>. L31/8932.
- d) Os testes para a determinação da viabilidade de ovos de Helminths foram realizados por centrifugação sedimentação, em conformidade com a metodologia indicada pelo PROSAB. ( ZERBINE ET AL, 2000). Os testes para a verificação da remoção de cistos de *Giardia sp* e oocistos de *Cryptosporidium sp* foram realizados segundo metodologia proposta pela Biotechnology Frontiers Inc (Austrália), tendo como sequência: Precipitação em  $\text{CaCO}_3$ , separação imuno magnética e detecção e quantificação por imunofluorescência direta.
- e) O teste para a formação de micronúcleos é realizado da seguinte maneira: Para cada peixe é retirada uma amostra de sangue da região medular, esta extração é feita com agulha previamente heparinizada e com o animal vivo. Para cada amostra de sangue devem ser feitos no mínimo cinco esfregaços em lâmina. Esses esfregaços são fixados em metanol e secos ao ar até o momento de serem corados (Fuelgen/Fast Green ácido). Devem ser analisados 5000 células por animal, perfazendo um total de 1000 células por lâmina. A análise é feita em teste cego, em microscopia ótica comum, numa resolução de 10 x 100.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 EFLUENTE DO SISTEMA DE LODOS ATIVADOS

As características físico químicas resultantes das oito amostras dos ensaios em batelada são mostradas no quadro abaixo :

**Tabela 5: Características físico químicas do efluente do sistema de lodos ativados**

	DQO	pH	TEMP	SST	COR APAR	TURB	LOG NMP/100 E COLI
	mg / L		°C	mg / L	UC	NTU	
Min/Max	86-38	6.1-6.5	21-25	6.0-13.2	20-65	3.9-7.1	4.041-4.987
Média	80	6.3	23	8	40	5	4.720

Foram feitas também quatro análises de carbono orgânico filtrado (membrana de 0,45 $\mu$ ) resultando em uma média em torno de 30 mg/l, com um valor máximo de 32mg/L e um valor mínimo de 25mg/L. Observa-se o alto grau de oxidação da matéria orgânica presente neste efluente, resultado do elevado tempo de retenção celular, cerca de 26 dias, além do bom funcionamento do decantador secundário evidenciado pelo baixo valor de sólidos totais.

#### 4.1.1 Remoção de *Eschericia coli*

Foram realizados ensaios em batelada e em contínuo (misturador estático e no sistema de duas colunas). Para os testes em batelada, os resultados médios de remoção de *E. coli* para a aplicação de quatro dosagens diferentes de ozônio, aparecem resumidos na figura 11. As médias aritméticas de remoção foram construídas a partir de oito ensaios para cada concentração. Para poder avaliar a variação da eficiência da desinfecção face as variações na qualidade do efluente estes ensaios foram feitos em dias diferentes, assim em cada dia de amostragem foram testadas as quatro concentrações. Os pequenos desvios padrão obtidos revelam ,no entanto, que a eficiência é pouco afetada pelas variações pequenas que ocorreram na qualidade do efluente. Pode-se concluir que uma concentração de 5 mg/L de O<sub>3</sub> é suficiente para uma boa desinfecção, com valores de *E. coli* remanescente da ordem de 1,56 unidades logarítmicas. Observa-se que os pequenos desvios padrão obtidos para todas as concentrações indicam que o efluente manteve suas características aproximadamente constantes, sendo a dose de ozônio aplicada a principal responsável pelas diferenças obtidas.

**Figura 11: Remoção de *E. coli* em batelada**

As eficiências médias de remoção de *E. coli* aparecem na tabela 6, bem como o desvio padrão da média. O desvio padrão relativamente alto obtido para a dosagem de 3,3 mg O<sub>3</sub>/L, bem como sua menor eficiência indicam que neste valor de concentração o processo de desinfecção é instável. A partir de 5,1 mg O<sub>3</sub>/L os desvios padrões são menores e as eficiências são consideravelmente maiores determinado

que 5,1 mg/L é a dosagem mínima para a estabilidade do processo. Considerando uma concentração média de *E.coli* no efluente da ETE de  $10^{4,7}/100$  ml (tabela 5) a eficiência mínima de um processo de desinfecção para se atingir o padrão para lançamento em corpos de água classe 2 é de 98%.

**Tabela 6: Eficiência média de remoção de *E. coli* em batelada**

Dose	Eficiência Média	DVP
O <sub>3</sub> mg/L	%	%
3,3	92,9004	6,2113
5,1	99,9220	0,0650
6,35	99,8732	0,2365
9,15	99,9932	0,0048

A eficiência obtida com a dosagem de 5,1mg/L é superior a 98%, por esta razão, e também para testar a eficiência da desinfecção em um processo contínuo foram realizados testes com o misturador estático adotando-se a dosagem de 4,1 mg/L. Foram realizados então, seis testes em contínuo no misturador estático com uma dosagem de 4,1 mg O<sub>3</sub>/L. Nesses testes operou-se com uma vazão de efluente de 256,8 L/h e uma vazão de gás de 40 L/h, isto é, com uma relação vazão de gás/ vazão de líquido de 0,156, um pouco acima da máxima recomendada para o tipo de dispositivo de transferência adotado. Devido a esse fato a eficiência média de transferência de ozônio ficou em 50%. Esse tipo de dispositivo, quando operado dentro das especificações geralmente atinge 85% de eficiência de transferência. O volume interno livre do dispositivo de transferência é de 40 ml, resultando num tempo de detenção hidráulica de 0,009345 minutos, para a vazão de teste. O fator CT (concentração de O<sub>3</sub> dissolvido no líquido vezes o tempo) ficou em 0,002336 mg min/L. Ressalta-se, no entanto, que foi feita apenas uma medição de O<sub>3</sub> dissolvido no líquido, cujo o valor medido foi de 0,25 mg/L. O valor CT calculado está próximo do recomendado na literatura para 90% de remoção de *E. coli*, sendo de 99,78% a menor eficiência de remoção obtida. Os resultados, em termos de eficiência de remoção, permitem afirmar que uma dosagem de 4,1 mg/L de O<sub>3</sub> é suficiente para obter um efluente com NMP *E. coli* /100 ml em torno de 1,20 unidades log, com um desvio padrão de 0,68 unidades log. Quanto às características físico-químicas prevaletentes durante estes ensaios é importante considerar que foram feitas medições de DQO do efluente durante os ensaios em contínuo, resultando em valores entre 14 e 65 mg/L. No entanto, para esta faixa de valores, não é possível determinar qualquer correspondência entre a eficiência de remoção e o valor da DQO. Esta afirmação também se aplica ao parâmetro concentração inicial de *E. coli*. Quanto aos parâmetros SST, temperatura, cor aparente e turbidez, os mesmos permaneceram dentro do intervalo medido para os ensaios em batelada, mostrados na tabela anterior. Os resultados de remoção para os seis ensaio em contínuo estão sintetizados na figura 12 e na tabela 7.

**Figura 12: Remoção de *E. coli* para o misturador estático com 4,1 mg/L****Tabela 7: Eficiência de remoção de *E. coli* para o misturador estático**

amostra	O <sub>3</sub> (mg/L)	DQO (mg/L)	pH	<i>E coli</i> inicial	<i>E coli</i> remanescente	E % *	log <i>E coli</i>	log <i>E coli</i>	MED	DVP
				NMP/100ml	NMP/100	<i>E coli</i>	inicial	*REM	<i>E coli</i>	<i>E coli</i>

					ml				*REM	*REM
1	4,1	15	6,5	140000	9,7	99,9931	5,1461	0,9868	1,20	0,68
2	4,1	65	6,8	18000	12	99,9333	4,2553	1,0792		
3	4,1	14	6,4	5900	1	99,9831	3,7709	0,0000		
4	4,1	47	6,2	29000	48	99,8345	4,4624	1,6812		
5	4,1	47	6,6	29000	62	99,7862	4,4624	1,7924		
6	4,1	58	6,2	29000	44	99,8483	4,4624	1,6435		

\* Eficiência de remoção

Os resultados indicam claramente que a dosagem de 4,1 mg/L é suficiente para se obter um efluente com características microbiológicas superiores as exigidas para lançamento em copos de água classe 2. A eficiência média para esta situação foi de 99,8964% com desvio padrão de 0,08545%. Este valor de eficiência está muito próximo ao obtido com a dosagem de 5,1 mg O<sub>3</sub>/l, (99,92%) para os testes em batelada, mas como os testes em contínuo aproximam-se melhor da operação em escala real a dosagem de 4,1 mg/L foi adotada como sendo o valor otimizado para a aplicação de ozônio. Considerando, no entanto, que o tipo de dispositivo de transferência de ozônio para a fase líquida mais comum é o de colunas de contato em contra corrente, a concentração de 4,1 mg/L foi aplicada em um sistema deste tipo. Para a dosagem de 4,1 mg/L este sistema foi operado com uma vazão de 480 L/h. Foram feitas três medições de concentração de ozônio residual em quatro pontos da coluna de transferência e em quatro pontos da coluna de contato. Os valores médios dessas três medições para cada ponto foram adotados como representativos da concentração de ozônio residual naquele ponto. A seguir a posição geométrica do ponto de amostragem foi transformada em tempo, e esses tempos foram acumulados, resultando assim em um gráfico da concentração residual de ozônio contra o tempo. A área determinada por este gráfico corresponde ao fator CT do reator. A aplicação do método acima descrito resultou em um fator CT de 0,309 mg min/L, quando a dosagem aplicada de ozônio era de 4,1mg/L com vazão de 480L/h. Para estas condições operacionais os resultados aparecem sintetizados na figura 13.

**Figura 13: Remoção de *E. coli* para o reator de duas colunas com 4,1 mg/L**

As eficiências de remoção para cada amostra são mostradas na tabela 08, e na tabela 09 aparecem as características físico-químicas das amostras.

**Tabela 8: Eficiência de remoção de *E. Coli* para o reator de duas colunas**

Amostra	O3 dose	E coli inicial	E coli rem	E	MED	DVP
	mg/L	NMP/100 ml	NMP/100 ml	%		
1	4,1	18000	54	99,7000	99,8225	0,1053
2	4,1	14000	31	99,7786		
3	4,1	88000	52	99,9409		
4	4,1	27000	35	99,8704		

MED: valor médio da eficiência eDVP: desvio padrão da eficiência

**Tabela 9: Características físico-químicas das amostras antes da ozonização**

Amostra	Alcalinidade	DQO	COF	pH	Temp	SST
	mg/L	mg/L	mg/L		C	mg/l
1	28,3	72	33,00	6,5	25	<10
2	18	93	21,20	6,8	24	<10
3	27	27	18,75	6,6	25	<10
4	25	81	24,20	6,6	23	<10

COF: Carbono Orgânico Filtrado

A eficiência média obtida de 99,8225%, não é significativamente diferente da eficiência de 99,8964% obtida para o misturador estático, do ponto de vista da segurança do processo. No entanto, o reator de duas colunas apresentou uma eficiência de transferência de 100% para todas as amostras testadas, sendo portanto a forma de transferência preferencial a ser adotada em uma futura instalação. O parâmetro alcalinidade foi considerado aqui por intervir no decaimento do ozônio molecular na fase líquida, isto é, ser influente sobre o fator CT.

#### 4.1.2 Remoção de oocistos de *Cryptosporidium* e cistos de *Giardia*

As formas encistadas desses dois protozoários são muito resistentes aos agentes desinfetantes. No entanto, a sedimentação flocculenta do processo de lodos ativados é capaz de remover parte significativa dos cistos e oocistos. Apesar da baixa concentração encontrada na fase líquida do sistema de lodo ativado em questão ressalta-se a necessidade de remoção destes protozoários em função da sua baixa dose infectiva e de seu longo período de viabilidade no ambiente. Devido a grande resistência desses organismos sua remoção requer um fator CT muito maior que o requerido para a remoção de bactérias, inviabilizando então a aplicação de agentes desinfetantes por processos de contato rápido. No presente experimento os ensaios de remoção de cistos de *Giardia sp* e oocistos de *Cryptosporidium sp* foram realizados em um reator de duas colunas em série, sendo a primeira com injeção de gás e operação em contra corrente e a segunda sem injeção de gás, coluna de reação (ver figura 9). Cada uma dessas colunas possuía quatro pontos para a medição de ozônio residual em água, permitindo a determinação de um perfil de concentração de ozônio em cada uma delas. Foram determinados esses perfis de concentração residual de ozônio na fase líquida gerados a partir das concentrações aplicadas de 4,1 mg O<sub>3</sub>/L e 7 mg O<sub>3</sub>/L. Em cada ponto das duas colunas foram feitas três medições de concentração de

ozônio residual, sendo adotado o valor médio das três medições como valor da concentração naquele ponto para a concentração aplicada de 4,1mg O<sub>3</sub>/L. Este procedimento foi adotado tendo em vista a relativa constância nos valores das concentrações medidas ponto a ponto. No caso da concentração de 7mg/L, considerou-se como valor da concentração de ozônio residual na água os menores valores, isto devido a grande discrepância nos valores entre as três medições. Além disso, foi a amostra de menor valor que foi utilizada para os testes de remoção de *Giardia sp* e *Cryptosporidium sp*. Ressalta-se ainda que cada uma das três medições foram feitas em semanas diferentes como forma de captar alguma variação advinda de modificações na qualidade do efluente tratado. Assim em cada semana mediu-se as concentrações geradas a partir das dosagens aplicadas de 4,1 e 7 mg O<sub>3</sub>/L, e assim sucessivamente até a terceira semana. Em cada um dos ensaios a vazão afluente ao reator de duas colunas era medida através de um rotâmetro, sendo também conhecidas as distâncias entre cada ponto de amostragem. Uma vez determinados a vazão afluente, o posicionamento de cada um dos pontos de amostragem e a concentração de ozônio residual em água para cada ponto, era possível determinar o perfil de concentração residual para cada uma das colunas em função do tempo de detenção acumulado. As figuras 14 e 15 mostram os perfis de concentração gerados para as concentrações aplicadas de 4,1 e 7mg O<sub>3</sub>/L. Os valores médios de concentração de ozônio residual ponto a ponto para a concentração de 4,1 mg O<sub>3</sub>/L, e o valores mínimos para a concentração de 7 mg O<sub>3</sub>/L, são mostrados nas tabelas 10 e 11 respectivamente:

Col A: com injeção de O<sub>3</sub> e Col B: sem injeção de O<sub>3</sub>

**Figura 14: Perfil de Concentração de O<sub>3</sub> Residual para Concentração Aplicada de 4 mg/L**

**Tabela 10: Concentração residual média de O<sub>3</sub> por ponto de amostragem para uma dosagem de 4mg/L**

	A4	A3	A2	A1	A0	B4	B3	B2	B1	B0	SAÍDA
Coc Med (mg/l O <sub>3</sub> )	0,00	0,00	0,05	0,45	0,23	0,20	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
Distância (cm)	0	26	61	98	131	136	179	214	249	289	309
Tempo(s)	0	15,476	36,310	58,333	77,976	80,95	106,55	127,38	148,21	172,02	182,74

Em que:

A4, A3, A2 A1 e A0: pontos de amostragem da coluna A

B4, B3, B2 B1 e B0: pontos de amostragem da coluna B

Distancia: distância acumulada entre os pontos

Tempo: tempo de percurso acumulado, considerando uma vazão de 476 L/h e uma velocidade de 1,68 cm/s. O ponto zero do percurso é A4 localizado no topo da coluna A

Col A: com injeção de  $O_3$  e Col B: sem injeção de  $O_3$

**Figura 15: Perfil de concentração de  $O_3$  residual para concentração aplicada de 7mg/L(mínimo)**

**Tabela 11: Concentração residual mínima de  $O_3$  por ponto de amostragem para uma dosagem de 7mg/L**

	A4	A3	A2	A1	A0	B4	B3	B2	B1	B0	SAÍDA
Conc mínima (mg/ $LO_3$ )	0	0,05	0,22	0,69	0,12	0,1	0,05	0	0	0	0
Distância (cm)	0	26	61	98	131	136	179	214	249	289	309
Tempo(s)	0,00	30,00	63,64	95,45	119,09	0	30,00	63,64	95,45	131,82	148,18

Em que:

A4, A3, A2 A1 e A0: pontos de amostragem da coluna A.

B4, B3, B2 B1 e B4: pontos de amostragem da coluna B.

Distancia: distância acumulada entre os pontos.

Tempo: tempo de percurso acumulado, considerando uma vazão de 312 L/h e uma velocidade de 1,10 cm/s.

Como já citado anteriormente o parâmetro de controle para o processo de desinfecção é o fator CT (concentração x tempo de contato). Esta abordagem é especialmente válida para o caso dos organismos mais resistentes e de agentes desinfetantes de rápida decomposição em água. Os fatores CT, para cada uma das concentrações aplicadas, foram determinados pelo cálculo da área geométrica sob as respectivas curvas (figuras 14 e 15) , determinando assim o perfil de concentrações.Os resultados aparecem sintetizados no tabela 12 abaixo:

**Tabela 12: Fatores CT por coluna e total em mg. min/L**

	Conc $O_3$ residual (mg/L $O_3$ )	
	7 (min)	4
CT coluna A	0,5395	0,239
CT coluna B	0,0755	0,0771
CT total reator	0,615	0,309



A tabela 12 mostra que para as condições operacionais vigentes o decaimento do ozônio na coluna B, não afeta muito o valor de CT obtido para as duas concentrações, assim a diferença entre os valores de CT da coluna B entre as duas dosagens foi da ordem de 2%. A participação percentual da coluna B para o CT total do reator, no entanto, é significativamente diferente nas duas situações. Atingindo 32% do total para a dosagem de 4,0 mgO<sub>3</sub>/L e somente 14% para a dosagem de 7mgO<sub>3</sub>/L.

A eficiência de remoção para os oocistos de *Cryptosporidium sp* foi avaliada através de cinco amostras para cada fator CT aplicado. Em cada uma das amostras mediu-se a concentração desse microorganismo no efluente do sistema de lodos ativados. A eficiência de remoção foi avaliada pela determinação da concentração de microorganismos removidos. Os resultados aparecem na figura 16.

**Figura 16: Remoção de oocistos de *Cryptosporidium sp* para reator de duas colunas**

Os resultados, indicam que um fator CT de 0,309 mg. min/L, é suficiente para remover a totalidade da concentração de oocistos presentes no efluente tratado da E.T.E. Para as condições do ensaio este fator CT é atingido com uma concentração aplicada de 4,0 mg/L de ozônio, demonstrando então que para as condições operacionais da estação ,no período estudado, esta dosagem é suficiente quando o objetivo for eliminar estes microrganismos. Ressalta-se, no entanto, que as análises ficaram restritas a um único dia de operação. Este resultado é importante na medida que leva em consideração duas variáveis significativas para o processo de desinfecção, a saber: a resistência de um microorganismos em específico e sua concentração no efluente sob as condições operacionais vigentes. No caso do sistema de lodo ativado em questão observa-se uma baixa concentração de oocistos no efluente da estação, indicando uma provável remoção desses microorganismos pelo sistema de tratamento, ainda que determinações da concentração desses oocistos no esgoto bruto não tenham sido feitas.

Os testes para a avaliação da eficiência do ozônio na remoção de cistos de *Giardia sp*, foram realizados com as mesmas amostras do ensaio para a remoção de *Cryptosporidium sp*. Os resultados aparecem na figura 17.

**Figura 17: Remoção de cistos de *Giardia sp* para reator de duas colunas**

Observa-se que para uma população máxima de 41 cistos de *Giardia sp* o fator CT resultante de 0,309 mg min/L foi suficiente para remover a totalidade destes cistos. A concentração deste microorganismo não foi medida no esgoto afluente à estação, no entanto, a sua remoção no processo de tratamento por

lodos ativados foi reportada na literatura estando próxima a 94% (CORREA et al., 1989). Novamente aqui, é importante considerar a concentração de microorganismos alvo presentes sob as condições operacionais vigentes. Para se garantir a economicidade do processo de desinfecção é esta concentração que deve ser considerada na escolha da dosagem do desinfetante.

Os resultados indicam também que ocorreu uma grande variação na concentração deste microorganismo entre os dois dias de medição, sendo necessário portanto maior número de determinações para se ter uma avaliação mais significativa da sua concentração no efluente tratado da ETE.

#### 4.1.3 Remoção de ovos de helmintos

Para se avaliar a eficiência do ozônio na destruição de ovos de helmintos foram realizados ensaios em batelada com amostras com concentração previamente conhecida em termos de concentração de ovos de *Ascaris lumbricoides*. Estas amostras foram obtidas por diluição de lodo do adensador no efluente tratado da ETE. Este procedimento foi adotado porque a concentração destes ovos no efluente da ETE era nula, indicando remoção total no sistema de tratamento, provavelmente via sedimentação floculenta. Os testes foram realizados para avaliar a eficiência do processo de desinfecção para o caso de pequenas concentrações desses ovos no efluente, ocasionadas por alguma falha no sistema de decantação secundária. Os resultados mostram que os ovos de *Ascaris lumbricoides* são altamente resistentes à ação do ozônio, mesmo para dosagens elevadas. É preciso considerar, no entanto, que estes não são organismos alvo preferenciais, visto que sua remoção é relativamente fácil de se conseguir por meio da decantação secundária. A figura 18 sintetiza os resultados obtidos com uma concentração de ozônio aplicada de 20mg/L.

**Figura 18: Remoção de ovos de *Ascaris lumbricoides*, para 20mg O<sub>3</sub>/L de ozônio aplicado em batelada**

#### 4.1.4 Testes de toxicidade

Foram realizados dois testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna*, com duração de 48 horas utilizando-se amostras que receberam 4,1mg O<sub>3</sub>/L de ozônio por processo em batelada. Em ambos os testes não foi possível calcular a CL50 devido a atoxicidade dos subprodutos da ozonização, que apresentaram mortalidade zero mesmo para a população de Daphnias que foi exposta à amostra ozonizada sem diluição. A importância deste resultado reside no fato de a população ser exposta a concentração de subprodutos tal qual ela se apresentaria na situação de lançamento do efluente no meio ambiente, não havendo a interferência da pré concentração de subprodutos como geralmente ocorre na avaliação de toxicidade aguda destes compostos.

Foram realizados também dois testes de formação de micronúcleos em *Geophagus brasiliensis* e um teste com *Oriochromis niloticus*, ambos com 48 horas de duração. Em cada um destes testes cinco organismos foram expostos ao efluente tratado da ETE que recebeu 4,1mg/l de ozônio, cinco ao efluente

tratado da ETE sem ozonização e cinco constituíam o grupo de controle em água reconstituída em laboratório. Não observou-se a indução de micronúcleos em nenhum dos grupos, indicando que os subprodutos da ozonização não são genotóxicos na condição do teste, contudo, este resultado é apenas indicativo, sendo necessário a realização de experimentos em contínuo para se avaliar realmente o potencial de genotoxicidade dos subprodutos da ozonização, bem como algum efeito tóxico crônico.

## 4.2 EFLUENTE DO REATOR UASB

### 4.2.1 Características físico-químicas

Para avaliar a eficiência da ozonização aplicada a um efluente de características inferiores ao lodo ativado, foram realizados ensaios com o efluente de reator UASB. As características médias desse efluente aparecem na tabela abaixo. Ressalta-se que os valores menores em termos de sólidos totais e turbidez estavam bem mais distante da média que os valores maiores, sendo estes a exceção. É importante lembrar que o reator em questão operava deficitariamente, com visível arraste de sólidos.

**Tabela 13: Características físico-químicas do efluente do reator UASB**

	DQO	pH	SST	Temp	Cor apar	Turb	<i>E coli</i>
	(mg/l)		(mg/L)	°C		NTU	log NMP/100
Max/Min	191-260	7.2 – 6.5	38 –110	22 – 25	150 – 120	118 – 48.1	6.322 – 7.176
Média	183.6	6.9	77.4	24	130	88.32	6.694

### 4.2.2 Remoção de *E.coli*

Foram realizados quatro ensaios em batelada para cada uma das concentrações testadas. Os resultados mostram a pouca efetividade do ozônio quando se tem de características inferiores em termos de DQO e sólidos. A figura 20 abaixo resume os resultados obtidos, revelando que mesmo para dosagens relativamente altas de ozônio (25 mg/L), o processo revelou-se ineficiente. A figura 21 mostra o baixo poder de remoção do ozônio que removeu apenas duas unidades logarítmicas na maior concentração aplicada. Observa-se ainda neste gráfico o valor relativamente alto do desvio padrão da variável remoção em relação a sua média, o que indica grande instabilidade do processo de desinfecção, a não ser para a maior concentração aplicada onde a remoção revelou-se mais estável.

**Figura 19: Remoção de *E. coli* para o reator UASB em batelada**

**Figura 20: Eficiência na remoção de *E.coli* para o reator UASB em batelada**

### 4.2.3 Remoção de ovos de helmintos

Foram realizados também alguns ensaios para a avaliação da remoção de ovos de *Ascaris lumbricoides* e *Trichuris trichiura*. Os resultados aparecem na tabela 14, demonstrando uma relativa eficiência do ozônio para a remoção destes ovos para o caso do *Ascaris lumbricoides* e uma eficiência de 100% para *Trichuris trichiura*.

**Tabela 14: Remoção de Ovos de Helmintos para o Reator UASB em batelada**

Organismo	O3	N ovos viáveis/litro	N ovos viáveis/litro	E remoção
<i>Ascaris lumbricoides</i>	(mg/L)		após ozonização	%
	15	333	302	9,31
	15	119	64	46,22
	25	105	56	46,67
	25	61	18	70,49
<i>Trichuris trichiura</i>				
	15	6	0	100,00
	15	16	0	100,00
	25	16	0	100,00
	25	8	0	100,00

Estes valores de remoção devem ser vistos com ressalva, devido ao fato que durante os ensaios em batelada observou-se a formação de uma camada de material flotado no topo do reator. Pode ter ocorrido a remoção física dos ovos via flotação e não sua destruição efetiva pelo ozônio. A presença destes ovos no efluente do reator evidencia o seu funcionamento precário tendo em vista que os ovos são densos o bastante para serem removidos pela manta de lodo do UASB.

## 4.3 ANÁLISE DE CUSTOS DE DESINFECÇÃO

Para avaliação dos custos de implantação e dos custos de manutenção e operação foi considerada tecnologia de geração de ozônio a partir do oxigênio e do ar seco. O custo de construção da câmara de contato não foi incluído na análise pôr se tratar de um custo fortemente dependente das condições locais, além disso, seu valor é muito baixo quando comparado aos outros componentes do sistema.

### 4.3.1 Custos de implantação

Os sistemas de geração a partir do ar seco são basicamente constituídos de um filtro de ar, um compressor, colunas de secagem de ar, gerador de ozônio, central de água gelada, câmara de contato e sistema de destruição catalítica de ozônio residual no gás de saída. O sistema de geração a partir do

oxigênio líquido é mais simples, sendo constituído do tanque de armazenamento de oxigênio, um evaporador, o gerador propriamente dito, uma central de água gelada para refrigeração, a câmara de contato e o sistema de destruição catalítica de ozônio residual no gás de saída. A maior simplicidade do sistema de geração a partir do oxigênio se reflete no preço de aquisição do sistema completo, que é significativamente inferior ao sistema de geração a partir do ar seco. Além disso a eficiência energética para geração a partir do oxigênio é maior, devido a não existência de compressor e a um maior rendimento em massa de ozônio produzido por volume de gás de alimentação injetado no gerador. A tabela 15, fornece um comparativo entre o preço de aquisição dos dois sistemas. Este quadro leva em consideração as taxas de importação, cerca de 70% sobre o valor do gerador, o câmbio de 3,6 R\$ / 1U\$, e 0,88 EU\$ / U\$, além de todos os custos para instalações dos equipamentos periféricos, com exceção da câmara de contato.

**Tabela 15: Custo dos sistemas de geração de ozônio**

Capacidade (Kg O <sub>3</sub> /h)	Capacidade (Kg O <sub>3</sub> /mês)	Preço do gerador Ar em R\$	Preço do gerador O <sub>2</sub> em R\$
0,19	136,8	248.870,00	139.304,00
0,37	266,4	413.217,00	273.913,00
1,11	799,2	921.913,00	402.260,00
1,7	1.224	1.339.826,00	435.130,00
3,3	2.376	1.801.565,00	1.028.347,00
4,6	3.312	2.222.608,00	1.305.390,00
6,8	4.896	3.344.869,00	1.305.390,00

Fonte : White Martins / Trailgaz ( 03/2002)

A figura 22 foi construída com base nos valores da tabela 15, e mostra o custo unitário de instalação do sistema de ozonização (R\$/Kg O<sub>3</sub>), em função da capacidade de geração (Kg O<sub>3</sub>/mês). Este gráfico evidencia a relevância da escala sobre os custos de instalação, além disso fica clara a grande vantagem dos sistemas de geração a partir do oxigênio sobre os sistemas de geração a partir do ar seco no que se refere a custos de instalação.

**Figura 21: Capacidade de geração X custo unitário**

#### 4.3.1.1 Capacidade de geração e custo por economia para a implantação do sistema

Para o cálculo da capacidade de geração, o primeiro fator a levantar é a dosagem de ozônio necessária para a desinfecção do efluente. Com base nos presentes dados experimentais com o efluente da ETE insular de Florianópolis, (sistema de lodo ativado pôr aeração prolongada) essa dosagem é 4gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>. Considerando então uma geração per capita de 0,16 m<sup>3</sup> de efluente/habitante dia, é possível calcular a capacidade de geração de ozônio para várias populações, pela equação 43.

Em que:

CG: capacidade de geração em Kg O<sub>3</sub>/mês;

Pop: população;

DO<sub>3</sub>: dose aplicada de O<sub>3</sub>, no presente caso assumimos um valor de 4gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> ou 0,004 Kg O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>;

Contribuição per capita/mês: 0,16 x 30 (m<sup>3</sup>/mês).

Para o cálculo do custo unitário de produção de ozônio, utilizamos a equação 44, esta equação corresponde a regressão da função (custo unitário de aquisição x capacidade de geração), mostrada na figura 22 para a geração a partir do oxigênio, este sistema foi adotado por ser muito mais econômico que o sistema de geração a partir do ar.

Em que

Cun: custo unitário de aquisição em R\$ / Kg de O<sub>3</sub>.

Finalmente, para calcular o custo de instalação do sistema, utilizou-se a seguinte equação 45:

Onde:

CIE: custo de instalação por economia em R\$.

3,75 representa o número de habitantes por economia adotado.

A aplicação do conjunto de equações descritas para várias populações aparece resumido na tabela 16

**Tabela 16: Custo de instalação por economia para o sistema de geração a partir do oxigênio**

População	Q m <sup>3</sup> /mês	Capacidade (Kg O <sub>3</sub> /mês)	Custo/Kg O <sub>3</sub> R\$	N economias	Custo de instalação R\$
7.000	33.600	134,4	1075,36	1.866,67	77,43
10.000	48.000	192	943,35	2.666,67	67,92
15.000	72.000	288	812,85	4.000,00	58,53
20.000	96.000	384	731,36	5.333,33	52,66
25.000	120.000	480	673,83	6.666,67	48,52
30.000	144.000	576	630,19	8.000,00	45,37
40.000	192.000	768	567,02	10.666,67	40,83
50.000	240.000	960	522,41	13.333,33	37,61
75.000	360.000	1.440	450,14	20.000,00	32,41
100.000	480.000	1.920	405,02	26.666,67	29,16
125.000	600.000	2.400	373,15	33.333,33	26,87
150.000	720.000	2.880	348,99	40.000,00	25,13
175.000	840.000	3.360	329,78	46.666,67	23,74
250.000	1.200.000	4.800	289,30	66.666,67	20,83

#### 4.3.2 Custos operacionais do sistema

Os dois principais insumos para a operação do sistema são o oxigênio líquido e a eletricidade, o custo de manutenção do sistema é avaliado em 15%, da soma dos dois outros insumos.

#### 4.3.2.1 Custos com oxigênio

O custo com oxigênio é determinado pelo preço deste insumo, que pode variar com a localização da unidade e com rendimento do equipamento. No que se refere ao rendimento, os melhores geradores comerciais tem rendimento entre 6% e 10% em Kg de  $O_3$  para cada Kg de  $O_2$ . A vazão de oxigênio para cada capacidade de geração pode ser estimada pela equação 46.

Em que:

$QO_2$ : vazão de oxigênio em  $N\ m^3/h$ ;

CG: capacidade de geração em Kg de  $O_3$  /h;

DEN  $O_2$ : densidade do oxigênio na CNTP, (valor constante de  $1,44\ g/m^3$ , para oxigênio com 95% de pureza);

% peso: rendimento do gerador expresso em porcentagem.

A tabela 17 resume a aplicação da equação 46 para diferentes populações, considerando uma concentração aplicada de ozônio de  $4g/m^3$ . Observa-se que os geradores maiores possuem rendimento maior (10%), em relação ao de menor capacidade (6%). O rendimento para cada capacidade de geração é aquele observado em geradores comerciais de mesma capacidade.

**Tabela 17: Vazão de O<sub>2</sub> necessária para várias capacidades de geração**

População	Q m <sup>3</sup> /mês	Capacidade (Kg O <sub>3</sub> /hora)	% peso mist O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	Q O <sub>2</sub> m <sup>3</sup> /h
7.000	33.600	0,187	6	2,1605
10.000	48.000	0,267	6	3,0864
15.000	72.000	0,400	6	4,6296
20.000	96.000	0,533	6	6,1728
25.000	120.000	0,667	6	7,7160
30.000	144.000	0,800	6	9,2593
40.000	192.000	1,067	6	12,3457
50.000	240.000	1,333	6	15,4321
75.000	360.000	2,000	6	23,1481
100.000	480.000	2,667	10	18,5185
125.000	600.000	3,333	10	23,1481
150.000	720.000	4,000	10	27,7778
175.000	840.000	4,667	10	32,4074
250.000	1.200.000	6,667	10	46,2963

O custo com oxigênio pode ser calculado multiplicando-se o numero de horas de operação mensal (720 horas), pela vazão horária mostrada na tabela 17 e pelo preço do m<sup>3</sup> do oxigênio, (valor assumido de R\$ 1,50). A tabela 18 resume a aplicação deste procedimento para as várias populações, considerando ainda que o numero de economias é definido pela divisão da população pelo fator 3,75.

**Tabela 18: Custo mensal com O<sub>2</sub>**

População	Q O <sub>2</sub> m <sup>3</sup> /h	Custo mês com O <sub>2</sub> R\$	Custo mês com O <sub>2</sub> p/economia
7.000	2,1605	2.333,33	1,25
10.000	3,0864	3.333,33	1,25
15.000	4,6296	5.000,00	1,25
20.000	6,1728	6.666,67	1,25
25.000	7,7160	8.333,33	1,25
30.000	9,2593	10.000,00	1,25
40.000	12,3457	13.333,33	1,25
50.000	15,4321	16.666,67	1,25
75.000	23,1481	25.000,00	1,25
100.000	18,5185	20.000,00	0,75
125.000	23,1481	25.000,00	0,75
150.000	27,7778	30.000,00	0,75
250.000	46,2963	50.000,00	0,75



#### 4.3.2.2 Custos com eletricidade

O consumo energético do sistema de geração por oxigênio é estimado em 9,7 Kwh/Kg O<sub>3</sub>, e o custo do Kwh foi admitido como R\$ 0,25. A aplicação desses valores as várias populações aparece resumida na tabela 19

**Tabela 19: Custo mensal com energia**

População	Capacidade ( Kg O <sub>3</sub> /mês)	Consumo de energia Kwh/ Kg O <sub>3</sub>	Custo mês com energia R\$	Custo mês com energia R\$ p/ economia
7.000	134,4	9,7	325,92	0,17
10.000	192	9,7	465,60	0,17
15.000	288	9,7	698,40	0,17
20.000	384	9,7	931,20	0,17
25.000	480	9,7	1.164,00	0,17
30.000	576	9,7	1.396,80	0,17
40.000	768	9,7	1.862,40	0,17
50.000	960	9,7	2.328,00	0,17
75.000	1.440	9,7	3.492,00	0,17
100.000	1.920	9,7	4.656,00	0,17
125.000	2.400	9,7	5.820,00	0,17
150.000	2.880	9,7	6.984,00	0,17
175.000	3.360	9,7	8.148,00	0,17
250.000	4.800	9,7	11.640,00	0,17

#### 4.3.2.3 Custos operacionais totais

Para totalizar os custos operacionais, é necessário levar em conta ainda o valor gasto em manutenção do equipamento. Este valor tem sido reportado como estando entre 10 e 20% da soma dos valores de custo com energia e oxigênio (LANGLAIS, 1991). A tabela 20 resume os valores de custos operacionais totais para cada população considerando este percentual com sendo de 15%.

**Tabela 20: Custo operacional total mensal**

População	Custo mês com O2 R\$	Custo mês com energia R\$	Custo com manutenção R\$	Custo total mês R\$	Custo total mês p/economia R\$
7.000	2.333,33	325,92	351,455	3.010,71	1,61
10.000	3.333,33	465,60	501,455	4.300,39	1,61
15.000	5.000,00	698,40	751,455	6.449,86	1,61
20.000	6.666,67	931,20	1.001,455	8.599,32	1,61
25.000	8.333,33	1.164,00	1.251,455	10.748,79	1,61
30.000	10.000,00	1.396,80	1.501,455	12.898,26	1,61
40.000	13.333,33	1.862,40	2.001,455	17.197,19	1,61
50.000	16.666,67	2.328,00	2.501,455	21.496,12	1,61
75.000	25.000,00	3.492,00	3.751,455	32.243,46	1,61
100.000	20.000,00	4.656,00	3.001,455	27.657,46	1,04
125.000	25.000,00	5.820,00	3.751,455	34.571,46	1,04
150.000	30.000,00	6.984,00	4.501,455	41.485,46	1,04
250.000	50.000,00	11.640,00	7.501,455	69.141,46	1,04

### 4.3.3 Participação dos insumos no custo operacional total

Para averiguar a participação percentual de cada item dos custos operacionais sobre o total, foram tomados dados da menor população, 7.000 habitantes, e da maior população, 250.000 habitantes. As figuras 23 e 24 mostram que a participação percentual de cada item não varia significativamente com a população, sendo que o preço do oxigênio é o fator determinante na composição de custos.

**Figura 22: Participação percentual nos custos operacionais para 7000 habitantes**

**Figura 23: Participação percentual nos custos operacionais para 250000 habitantes**

#### 4.3.4 Estudo de caso

A análise de custos descrita acima não estará completa se não incluir os custos de financiamento para aquisição do equipamento. Para se estimar o valor desses custos foi tomado como exemplo a ETE insular de Florianópolis. Admitindo-se uma vazão de projeto máxima de  $0,3 \text{ m}^3/\text{s}$ , dosagem de ozônio de  $4 \text{ mg O}_3/\text{L}$ , prazo de financiamento em 10 anos com taxa de juro anual de 12% e um total de 35.000 economias atendidas.

##### 4.3.4.1 Custo financeiro para de aquisição do gerador

Para determinar o valor deste custo é preciso conhecer a capacidade de geração a ser instalada, no caso da ETE em questão a demanda é de  $4,32 \text{ Kg O}_3/\text{h}$ , considerando uma vazão  $0,3 \text{ m}^3/\text{s}$  e uma dosagem de  $4 \text{ mg/L}$ . Consultando a tabela 17 vemos que o preço do gerador com uma capacidade de  $4,6 \text{ Kg O}_3/\text{h}$  é de R\$ 1.305.390,00. Para facilitar o cálculo do custo financeiro para aquisição deste equipamento sobre as economias foi adotado o sistema de prestação constante, admitindo-se um juro mensal de 0,949% am, (12% aa) e um prazo de 10 anos (120 prestações mensais). O valor da prestação do financiamento pode ser calculado pela equação 47.

Em que:

Pre: valor da prestação mensal;

VP: valor presente do gerador;

i: taxa mensal de juros;

N: número de prestações mensais.

Aplicando a equação 47, com as condições acima consideradas chegaríamos a um valor de prestação de R\$ 18.106,34, ou R\$ 0,52 por economia mês.

##### 4.3.4.2 Custos operacionais

Como citado anteriormente, os custos operacionais representam a soma dos custos com oxigênio, eletricidade e manutenção. Adotando a equação 46 para o cálculo do consumo de oxigênio chegaremos a um consumo de  $31,944 \text{ m}^3/\text{h}$  ou aproximadamente  $23.000 \text{ m}^3/\text{mês}$ . Tomando por base o preço de R\$ 0,8 o  $\text{m}^3$  de  $\text{O}_2$  (preço do oxigênio considerando o volume anterior e seu fornecimento em Florianópolis), chega-se a um valor de R\$ 18400,00 ou R\$ 0,53 por economia mês. O custo com eletricidade é determinado considerando-se o preço do Kwh em R\$ 0,25 e o consumo específico como sendo de 9,7

Kwh por Kg de  $O_3$  gerado, então o consumo energético mensal é de 32,126 Mw, produzindo assim uma despesa mensal com energia de R\$ 8.031,60, a um custo por economia de R\$ 0,23. Finalmente o custo com operação e manutenção é estimado como sendo de 15% da soma dos custos com oxigênio e eletricidade, o que representa R\$ 0,12 por economia mês.

#### **4.3.4.3 Custos totais**

Somando-se os custos com financiamento e operacionais atingiremos um valor total mensal de R\$ 48.737,94 ou aproximadamente R\$ 1,40 por economia mês.

## 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS

A desinfecção por ozônio a uma dosagem de 4 mg O<sub>3</sub>/L mostrou-se um processo eficiente, quando se considera as condições operacionais vigentes na estação de tratamento por lodo ativado, modalidade aeração prolongada. No que se refere à remoção de *E.coli* é importante ressaltar que nenhum dos ensaios realizados com essa concentração resultou em concentração superior a 2 unidades logarítmicas. É importante ressaltar que essa eficiência também foi avaliada considerando a população de microorganismos alvo mais resistente (*Cryptosporidium* e *Giardia*) em sua concentração real no efluente. Para estes microorganismos o fator CT de 0,309mg min/ L foi suficiente para atingir 100% de remoção nas concentrações máximas em que estes microorganismos aparecem no efluente tratado da ETE de lodos ativados (13 oocistos para *Cryptosporidium sp* e 41 cistos para *Giardia sp* ). A definição do organismo alvo e de sua concentração real no efluente é muito importante na definição dos custos associados a um processo eficiente de desinfecção. Ainda sob esse aspecto, a constatação da baixa eficiência da ozonização no que se refere a remoção de ovos de helmintos não constitui grande preocupação, uma vez que normalmente esses ovos não estão presentes na fase líquida do efluente sob condições normais de operação.

A determinação do perfil de concentração para a dosagem de 4,0 mg/L revelou que a uma altura de aproximadamente 1,5m não existia mais ozônio residual na fase líquida de ambas as colunas, ou seja, a partir dessa altura não se conseguia aumentar o fator CT do reator. Este resultado indica que para as condições operacionais vigentes, a altura útil de uma futura câmara de contato em escala real teria aproximadamente esta dimensão.

Os testes de toxicidade indicam o baixo risco que os efluentes ozonizados representam para o meio ambiente, ainda que esses resultados necessitem serem confirmados por um maior número de ensaios, especialmente em relação ao teste de formação de micronúcleos que idealmente deve ser realizado em contínuo e abrangendo uma população maior de organismos. Os resultados obtidos pelo presente trabalho indicaram toxicidade aguda nula à *Daphnia magna* e também inexistência de efeitos genotóxicos em *Geophagus brasiliensis* e *Oreochromis niloticus* , quando estes organismos foram expostos ao efluente tratado com 4,1mg/L de ozônio aplicado

A análise econômica feita no capítulo 4, revelou que quando se tem um efluente de boa qualidade físico química ,o processo de ozonização é viável economicamente. Os custos por economia variaram entre R\$1,60 e R\$1,04, para a faixa de população compreendida entre 7000 e 250000 habitantes. Essa projeção é apenas uma aproximação sendo indispensável um estudo específico para cada situação devido ao fato que o preço do principal insumo, oxigênio, é variável em função da quantidade fornecida e da localização da ETE. Quando consideramos que a principal parcela do custo operacional do sistema de geração a partir do oxigênio é o custo do oxigênio líquido -(aproximadamente 70%)- fica evidenciada a importância de se otimizar a dosagem de ozônio em função dos objetivos pretendidos para um futuro

reuso do efluente, ou de uma análise de risco no que se refere à disseminação de doenças de vinculação hídrica para situação específica de cada estação de tratamento. Outro aspecto que revelou-se muito importante é a qualidade do efluente, já que para o reator UASB a ozonização revelou-se ineficiente mesmo para dosagens tão altas quanto 20 mg/L, ainda que o UASB em questão estivesse fora das condições normais de operação.

Futuros estudos devem focar-se principalmente na validação do modelo matemático proposto na revisão, considerando preferencialmente mais de um tipo de efluente.

Além disso seria importante a realização de ensaios de formação de micronúcleos em contínuo. Outro aspecto que mereceria atenção é a remoção de vírus entéricos, não abordada no presente trabalho, devido a dificuldades analíticas. Para o caso específico da ETE insular, seria interessante ainda um estudo comparativo entre o ozônio e o dióxido de cloro, no que se refere a eficiência, custos e riscos ambientais.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRIN, C. e SCHWARTZBROD, J., **Isolatin *Campilobacter* from Wastewater**, paper present at the International Water Pollution Research Conference International Symposium, Washington, DC, May 26-29, 1992
- BITTON, G., **Effect of Colloids on the Survival of Bacteriophages in Sewater**, Water Research vol 8, pp 227-229, 1974
- BITTON, G., **Wastewater Microbiology**, Wiley-Liss, p 478, 1994
- BLASER, M.J., TAYLOR, D.N., e FELDMAN, **Epidemiology of *Campylobacter jejuni* Infection**, Epidemiology Review vol 51, pp:307-311, 1983
- BLEWETT, D.A., WRIGHT, D.P., CASEMORE, N.E. and JONES, C. E., **Infective Dose Size Studies on *Cryptosporidium parvum* Using gnotobiotic lambs**, Water Science and Technology, vol 27, pp 61-64, 1993
- BRYAN, F.L., LEHMANN, J. D. e HATCH, M.H. **An Outbreak of Hepatitis A associated with recreational Lake Water**, American Journal Epidemiology vol 40, pp 45-56, 1974
- CABELLI, V.J., **Health Effects Criteria for Marine Recreational Waters**, EPA- 600/1-80-031, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1981
- CAIRNS, J.R.J., DICKSON, K.L **Estimating Hazard of Chemicals Substances to Aquatic Life**, Philadelphia (A.S.T.M-Special Technical Publication, 657), 1980
- CARRANO, A.V & NATAJARAM, A.T., **Considerations for Population Monitoring Using Cytogenetic Techniques**, Mutation Research, v. 34, p.351-359, 1996
- CETESB, **.Procedimentos para a Utilização de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos**, São Paulo, CETESB, 1992
- CHEN, Y.S.R., **Inactivation of *Naegleria gruberi* by Chlorine Dioxide**, Water Research, 19:6: 783-789, 1985
- CHIANG Chiang, P. C., Ko, Y. W.; Liang, C.H.; E Chang, E.E.. **Modeling an Ozone Bubble Column for Predicting its Disinfection Efficiency and control of dbp Formation**. *Chemosphere*, vol.39, nº1,

p. 55-70,1999

CORREA, I.E, HARB, N. & MOLINA, M., **Incidence and Prevalence of *Giardia sp* in Puerto Rico Waters: Removal of Cysts by Conventional Sewage Treatment Plants**, Annual Meet of American Society of Microbiology, New Orleans, 1989

CURRENT, W.L., ***Cryptosporidium parvum*: Household Transmission**, Ann. Intern Med, vol 120, pp 518-519, 1994

DANIEL,L. **Processos de Deisnfeção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável**, ABES, Rio de Janeiro,pp9,139p,2001

DENIS,F.A., DELIGNERES E., FLAMEN, P. **Cosakie A16 Infection from Lake Water**, Jounal American Medice Association, 228: 1370, 1974

DIAS, V.D., **Radiação Ultravioleta e Ozônio Aplicados com Métodos Alternativos de Desinfecção de Efluentes Secundários de Esgoto Sanitário**, S .Carlos, 150p, Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de S Carlos, Universidade de São Paulo, 2001

DI BERNARDO, L., **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**, vol 2, ABES, p 478 ,1993

EIGUER, S., FILHO, S.S.F, FILHO, F.A L. **Modelagem Matemática de Sistemas de Ozonização por Contato. Parte I Formulação Teórica**, Engenharia Sanitária e Ambiental, vol 3, n<sup>o</sup> 1 janeiro/março 1998, pp15-22

FACILE ,N., BARBEAU, B. **Evaluating Bacterial Aerobic Spores as a Surrogate for *Giardia* and *Cryptosporidium* Inativacion by Ozone**, Water Research, vol 34, N<sup>o</sup> 12, pp 3238-3246, 2000

FEACHEM, R.G., **Detection, Survival and Removal of Patthogens and Environment**. In :Sanitation and Diseases Health Aspects of Excreta and Wastewater Management, Jonh Wiley & Sons,1983

FINCH, G.R. and FAIRBAIN, **Comparative Inactivation of Poliovirus Type 3 and MS2 Coliphage in Demand Free Phosfate Buffer by Using Ozone**, Environmental Microbiology ,57,pp 3121-3126, 1991

FOSTER, D.M., **Ozone inactivation of Cell- and Fecal- Associated Viruses and Bacteria**, Journal WPCF, 52: 2174-2184,1980

GREINERT, J. A., **Avaliação de Técnicas para Detecção e Quantificação de *Giardia ssp*** .



***Cryptosporidium* ssp em Água de Piscina**, Dissertação de Mestrado ,88p,Centro de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis,2002

HASSEMER, M.E.N., **Tratamento de Efluente Têxtil por Processo Físico Químico com Ozônio e Floculação em Meio Granular**, Dissertação de Mestrado,151p, Centro de Ciências Tecnológicas, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis,2000

HOFF, J.C, **Strenghts and Weaknesses of Using CT Values to Evaluete Disinfection Practice**, AWWA Seminar, Denver ,Colorado, USA,1987

JARDIM, W.F., **Ozonização de Águas; Aspectos Químicos e Toxicológicos**, Revista DAE- SABESP, N<sup>o</sup> 173 , pp 1-6,1993

JOLIS, D., PITT, P. and HIRANO, R., **Risk Assessment for *Cryptosporidium parvum* in Reclaimed Water**, Water Research ,vol 33 , N<sup>o</sup> 13, pp 3051-3055,1993

KURELEC, B. **The Genotoxicity Disease Syndrome**. Mar Enverion Res. V35,p.341-348,1993

LANGLAIS,B., **New developments: Ozone in Water and Wastewater Treatment**, Pan American Conference, Shreveport, Lousiana ,USA, March 27-29, 1990

LANGLAIS,B., RECKHOW, D.A , BRINK, D.R. **Ozone in Water Treatament : Aplication and Engeneering** , Lewis Publishers , 569 p, 1991

LE SAUZE, N.,LAPLANCHE, A., MARTIN, N.,MARTIN, G., **Modelling a Ozone Transffer in a Bubble Column**, Water Reserach , pp 1071-1083,vol 27, n<sup>o</sup> 6,1993

LIMA, A. F., **Problemas de Engenharia Sanitária**, editora da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, p 301, 1996

MARINAS, B.J., LIANG, S., AIETA, E.M. **Modeling Hydrodynamics and Ozone Residual Distribution in a Pilot Scale Ozone Bubble Diffuser** Contactor. Journal American Water Works Association, pp 90-99, March 1993

MATIAS, W.G., **Introdução a Toxicologia Ambiental** , apostila, Florianópolis,2002

MELO FILHO, L. C., **Efeito da Pré Ozonização na Geração de Lodo em Processos de Coagulação**

**Floculação no Tratamento de Efluentes Têxteis**, Dissertação (mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) , Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 1997

PALLER, M.H. & HEIDINGER, R.C., **The Toxicity of Ozone to the Bluegill**, Journal Environmental Science, A14 (3) :169-193,1979

PERRINE, D., **Action d l'Ozone sur les Trophozoites d'Amibes Libres Pathogenes ou Non**, Soc Franc Parasitologia, 3: 81,1984

PERRINE, D. and LANGLAIS,B., Etude de Mecanisme d l'Action Kysticide de l'Ozone sur les d'Amibes Libres, TSM l'Eua , 84:4: 214-218,1989

PRAT, R., **Effects de l'hypoclorite de Sodium , de l'Ozone et des Radiation Ionizantes sur les Constituants Pyrimidiques d' Escherichia coli**, Ann Institute Pasteur,114: 595-607, 1968

RECHOW, D.A., **The Ozonization of Organic Halide Precursors: Efect of Bicarbonate**, Water Research, 20:8:987-998,1986

ROY, D. , **Inativacion of Enteroviruses by Ozone**, Water Tecnology, 12: 819-836,1980

SCHAEFER, F.W., JOHNSON, C.H. and RICE, E.W., **Determination of Giardia Lamblia Infective Doses for the Meriones unguicalatus**, Environmental Microbiology, vol 57, pp 2408- 2409,1991.

SCWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN . **Environmental Organic Chemistry** , Jonh Wiley & Sons, p680,1993

SOARES, S.R. **Qualidade de Água II** , apostila , p187,1997

SOBSEY, M.D. e OLSON, B., **Microbial Agents of Waterborne Disease. in: Assessment of Microbiology and Turbidity Standars for Drink Water**, EPA 570-9-83-001, Office of Drink Water, Washington D.C., 1983

U.S.EPA, **Guidance Manual for Complicance with Filtration and Desinfection Requeriments for Public Water System Using Surface Water Supplies**, Washginton, D. C. , 1989

VON SCHIRDING, Y.E.R.,STRAUSS, N., KFIR, R., FRANK, M. e CABELLI, V. J. **Bather's**

**Morbidity from Recreational Exposure to Sea Water**, Water Science and Technology, vol 27 ,pp 183-186, 1993

VON SPERLING, M., **Associação entre a Legislação Brasileira de Qualidade de Água, (Resolução CONAMA 20/86) e a Seleção de processos de Tratamento de Esgoto**, Engenharia Sanitária e Ambiental, vol 3, nº 1 janeiro/março ,1998.

VROCHINSKI, K.K., **Exprimental Data on Water Descontamination with Ozone**, Hyg Sanit., 1963

ZERBINE, A. M.; CHERNICHARO, .A L.. **Proposta de Consolidação de Metodologias para Enumeração, Identificação e Análise de Viabilidade de Ovos de Helmintos em Águas Residuárias Brutas e Tratadas**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais. PROSAB Edital 2, Tema 2. ,2000

WEDEMEYER, G.A . , **Phisiological and Biochemical Aspects of Ozone Toxicity to Rainbow Trout**, Journal Fish Research, 36:605-614,1979

WHITE MARTINS TRAILGÁS- Comunicação pessoal , março/2002

WICKRAMANAYAKE, G.B., **Effects of Ozone and Storage Temperature on Giardia Cysts**, :Jounal AWWA, 77:8: 74-77,1985

WICKRAMANAYAKE, G.B..ET Al. ., **Inativation of Naegleria and Giardia Cysts in Water by Ozonation** , Jour WPCF, 56:8:983-988,1984

## **ANEXOS**

**Anexo A -**

**Anexo B -**

